

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
UNIFAL-MG

CLARISSA LUIZA JUSTINO DE LIMA

VIDROS FOSFATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Poços de Caldas

2014

CLARISSA LUIZA JUSTINO DE LIMA

VIDROS FOSFATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Materiais amorfos e semicristalinos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fabia Castro Cassanjes.
Co-Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier.

Poços de Caldas

2014

Lima, Clarissa Luiza Justino de.

Vidros fosfatos de metais de transição / Clarissa Luiza Justino de Lima. – Poços de Caldas, 2014.

108 f. -

Orientadora: Fabia Castro Cassanjes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.

Bibliografia.

1. Vidros oticos. 2. Metais de transição. 3. Fosfatos. I. Cassanjes, Fabia Castro. II. Título.

CDD: 666.156

CLARISSA LUIZA JUSTINO DE LIMA

VIDROS FOSFATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

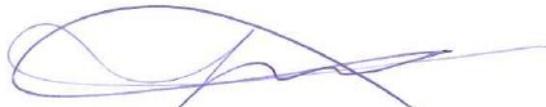
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 25 de março de 2014



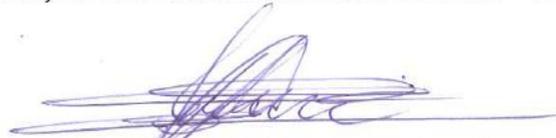
Prof. Dra. Fábica Castro Cassanjes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques

Instituição: Universidade Estadual Paulista - UNESP



Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Instituição: Universidade Federal de São João Del Rei - UFSJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida e pelas graças diariamente concedidas.

Aos meus pais, Maria das Graças e José Francisco, por todo apoio, amor, pelos valores transmitidos, e por me ensinarem, desde cedo, o valor do conhecimento e da educação.

A toda minha família, especialmente ao meu irmão Bruno e a minha prima Maria Luiza, pela presença.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Fabia Castro Cassanjes, pela atenção e disposição na orientação deste trabalho, do contato inicial até o término do mesmo, pelos ensinamentos, incentivo e pela confiança em mim depositada.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Gaël Yves Poirier, pelas orientações fundamentais ao longo da pesquisa e por todos os ensinamentos.

À Camila Pereira, por compartilhar comigo seu vasto conhecimento sobre vidros, e pela amizade.

Às meninas da República, Camila Nassar e a Juliete, pela alegria de todos os dias, apoio e amizade, construída nesses dois anos de convívio.

Aos amigos de Poços, especialmente Cíntia, Danny, Gustavo e Pedro, pela presença fundamental, por estarem sempre ao meu lado e pelos momentos inesquecíveis juntos.

Aos meus amigos de Campinas e Limeira, Clícia, Camila, Vanessa, Andresa, Fabi, Ivan, Michel, Will e Giovas, minha eterna segunda família, pelo carinho e por se mostrarem sempre presentes, mesmo com a distância.

A Bianca, Gabi e Tássia, colegas que tive o privilégio de conhecer através do mestrado, e se tornaram minhas grandes amigas.

A todos os colegas e professores do mestrado, aos meninos da IC, técnicos do laboratório e funcionários da UNIFAL-MG.

Ao Laboratório de Química da UNIFAL-MG, Campus Alfenas, pela realização da difração de raios x e da espectroscopia no infravermelho.

Ao grupo de materiais fotônicos do Instituto de Química da UNESP Araraquara, coordenado pelo Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, pelas medidas de absorção no UV-VIS-NIR, e especialmente a Dr^a. Silvia Santagneli, pela realização das medidas de espalhamento Raman.

A UNIFAL-MG, pela bolsa concedida.

“De tudo ficaram três coisas: a certeza de que estava sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar.”

O Encontro Marcado, Fernando Sabino

RESUMO

Neste trabalho foi descrita a preparação e caracterização dos sistemas vítreos $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, sendo os dois últimos sistemas inéditos na literatura. A introdução dos óxidos de nióbio e tungstênio em vidros fosfatos tem como finalidade melhorar as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e química, bem como as propriedades ópticas, tais como fotocromismo ou absorção óptica não-linear. Condições de síntese, tais como a temperatura de fusão e tempo foram otimizadas, permitindo a formação de amostras homogêneas e transparentes, com uma boa qualidade óptica e alta estabilidade térmica contra devitrificação. As amostras vítreas foram caracterizadas por meio de análise térmica, estrutural e óptica. O DSC foi utilizado para determinar as temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização. A espectroscopia FTIR foi realizada, e juntamente com a espectroscopia Raman, permitiu a caracterização estrutural dos vidros finais em função da composição, demonstrando o efeito da incorporação de metais de transição na estrutura da rede vítrea. Também foram realizadas medidas de absorção óptica na região do UV-VIS-NIR e estudos de cristalização, utilizando a difração de raios x. Amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram dopadas com sais de metais nobres e foi realizado tratamento térmico para a precipitação de nanopartículas metálicas.

Palavras-chave: Vidros ópticos. Metais de transição. Fosfatos.

ABSTRACT

In this work was described the preparation and characterization of $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$, $\text{NaPO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$; $\text{KPO}_3 - \text{WO}_3$ e $\text{KPO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ glass systems, being the systems with KPO_3 unpublished at literature. The introduction of niobium and tungsten oxides in phosphate glasses enhances mechanical properties, thermal and chemical stability as well as optical properties such as photochromism or non linear optical absorption. Synthesis conditions such as melting temperature and time were improved, allowing the formation of homogeneous and transparent samples with good optical quality and high thermal stability against devitrification. Glass samples were characterized by means of thermal, structural and optical analysis. DSC was used to determine characteristic temperatures and thermal stability parameters. FTIR spectroscopy was realized and with the Raman spectroscopy allowed the structural characterization of the final glasses in function of the composition, showing the effect of incorporation of transition metals in the glass network structure. Measurements of optical absorption in the UV - VIS - NIR region and crystallization studies using x-ray diffraction were also performed. Samples of the system $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ were doped with noble metal salts and heat treatment was conducted for the precipitation of metal nanoparticles.

Keywords: Optical glasses. Transition metals. Phosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.....	22
Figura 2- Contraste do comportamento volume específico-temperatura apresentado por materiais cristalinos e não-cristalinos.....	23
Figura 3- Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros de sílica fundida e outros vidros à base de sílica.....	24
Figura 4- Deslocamento da nuvem de elétrons livre em relação ao núcleo.....	26
Figura 5- Esquema da estrutura bidimensional para: a) Um vidro silicato b) Um vidro fosfato.....	29
Figura 6- Unidades estruturais básicas formadas por tetraedro $[PO_4]$ nos vidros fosfatos.....	30
Figura 7- Curva Típica de um DSC correspondente ao vidro de composição molar $60TeO_2-20(0.5K_2O-0.5Li_2O)-20Nb_2O_5$	39
Figura 8- Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.....	40
Figura 9- Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) cristal.....	42
Figura 10- Absorção de um fóton- a)estado natural b)transição c)estado excitado.....	44
Figura 11- Esquemas do Interferômetro de Michelson.....	46
Figura 12- Esquema dos níveis de energia moleculares nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.....	49
Figura 13- Espectro Raman mostrando a linha Rayleigh e três modos Raman anti-Stokes em CS_2 excitado a 532nm.....	49
Figura 14- Etapas do processo de fabricação de um vidro.....	52
Figura 15- Domínio vítreo das composições do sistema ternário $NaPO_3-WO_3-Sb_2O_3$, contendo de 30% a 60% em mol de WO_3	53
Figura 16- Amostras obtidas no sistema $NaPO_3-WO_3-Sb_2O_3$, contendo de 30% a 60% em mol de WO_3	55
Figura 17- Amostra cristalina de composição molar $26NaPO_3-70WO_3-4Sb_2O_3$	55
Figura 18- Domínio vítreo do sistema $NaPO_3-Nb_2O_5$	56
Figura 19- Amostras obtidas nos sistemas $NaPO_3-Nb_2O_5$, contendo de 10% a 50% em mol de Nb_2O_5	56
Figura 20- Amostra cristalina de composição molar $40NaPO_3-60Nb_2O_5$	56

Figura 21- Domínio vítreo do sistema binário $KPO_3-Nb_2O_5$	58
Figura 22- Amostras obtidas no sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, contendo de 10% a 50% em mol de Nb_2O_5	59
Figura 23- Amostra cristalina de composição molar $40KPO_3-60Nb_2O_5$	59
Figura 24- Domínio vítreo do sistema binário KPO_3-WO_3	60
Figura 25- Amostras obtidas no sistema KPO_3-WO_3 , contendo de 10% a 70% em mol de WO_3	61
Figura 26- Amostra cristalina de composição molar $20KPO_3-80WO_3$	61
Figura 27- Curvas DSC dos sistemas $KPO_3-Nb_2O_5$, contendo de 10% a 50% em mol de Nb_2O_5 , onde são destacadas as temperaturas de transição vítreas....	63
Figura 28- Relação entre a concentração de Nb_2O_5 e a temperatura de transição vítreo das amostras vítreas do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$	64
Figura 29- Amostras termicamente tratadas do sistema $(100-x)KPO_3-xNb_2O_5-0,01Eu_2O_3$ com uma porcentagem molar de x variando de 10% a 50%...	66
Figura 30- Difratoograma de raios X dos sistemas $60KPO_3-40Nb_2O_5$ e $50KPO_3-50Nb_2O_5$, exibindo halos característicos de amostras vítreas.....	67
Figura 31- Difratoograma da amostra $50KPO_3-50Nb_2O_5$ submetida a tratamento térmico sob diferentes condições de tempo e temperatura.....	68
Figura 32- Aspecto visual cristalino da amostra $50KPO_3-50Nb_2O_5$ submetida a tratamento térmico sob diferentes condições de tempo e temperatura....	68
Figura 33- Difratoograma da amostra de composição molar $50KPO_3-50Nb_2O_5$, tratada a $800^\circ C$ por 5 minutos, sobreposto ao difratograma do Nb_2O_5 em sua forma hexagonal.....	69
Figura 34- Difratoograma da amostra $50KPO_3-50Nb_2O_5$, tratada a $900^\circ C$ por uma hora sobreposto ao difratograma do fosfato de potássio-nióbio($K_3Nb_6P_4O_{26}$)...	70
Figura 35- Espectro FT-IR das amostras do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, onde a porcentagem molar de Nb_2O_5 varia de 10% a 50% em mol.....	71
Figura 36- Espectros Raman das amostras do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$	72
Figura 37- Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras vítreas do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, com uma concentração molar de Nb_2O_5 variando de 10% a 50%.....	75
Figura 38- Curvas DSC dos sistema KPO_3-WO_3 , com uma concentração molar de WO_3 variando de 20% a 70%, onde são destacadas as temperaturas de transição vítreo das amostras.....	77
Figura 39- Relação entre a concentração de WO_3 e a temperatura de transição vítreo	

das amostras do sistema KPO_3-WO_3	78
Figura 40- Amostras termicamente tratadas do sistema $KPO_3-WO_3-0,01Eu_2O_3$, com uma porcentagem molar variando de 10% WO_3 a 60% de WO_3	79
Figura 41- Difratoograma de raios x das amostras de composições molares 40 KPO_3-60WO_3 e 30 KPO_3-70WO_3 . A amostra contendo 70% mol de WO_3 apresenta picos relativos à cristalização.....	80
Figura 42- Difratoograma da amostra de composição molar 30 KPO_3-70WO_3 sobreposto ao difratograma do óxido de tungstênio (WO_3).....	81
Figura 43- Espectro FT-IR das amostras do sistema KPO_3-WO_3 , onde a porcentagem molar de WO_3 varia de 10% a 70% mol.....	82
Figura 44- Espectros Raman das amostras do sistema KPO_3-WO_3	83
Figura 45- Amostras testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema 30 KPO_3-70WO_3	86
Figura 46- Amostras testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema 40 KPO_3-60WO_3	87
Figura 47- Transparência da amostra 39,9 $KPO_3-60WO_3-0,1Eu_2O_3$ em relação às amostras de mesma composição, porém acrescidas, respectivamente, de 0,5 $Sb_2O_3-2NaNO_3$ e 1 $Sb_2O_3-4NaNO_3$	88
Figura 48- Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras vítreas do sistema KPO_3-WO_3 , com uma concentração molar de WO_3 variando de 20% a 60%.....	90
Figura 49- Espectro eletromagnético.....	90
Figura 50- Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras do sistema 40 KPO_3-60WO_3 , com e sem adição de agentes oxidantes.....	91
Figura 51- Curvas DSC do sistema $KPO_3-Nb_2O_5$, com uma concentração molar de Nb_2O_5 variando de 10% a 50%. As temperaturas de transição vítrea são destacadas.....	93
Figura 52- Aspecto visual das amostras do sistema 60 $KPO_3-40Nb_2O_5$ com a adição de 0,1% $AgNO_3$, 0,5% $AgNO_3$ e 0,1% Au_2O_3 , antes e depois da realização de tratamento térmico.....	95
Figura 53- Espectroscos Raman das amostras de composição molar 60 $KPO_3-40Nb_2O_5$, dopadas e não dopadas com sais de metais nobres.....	96
Figura 54- Aspecto visual das amostras de composição molar 60 $KPO_3-40Nb_2O_3$ dopadas com ouro e prata, com e sem a adição de 4% de Sb_2O_3	97
Figura 55- Aspecto visual das amostras de composição molar 96(0,6 KPO_3-	

0,4Nb₂O₅)-4Sb₂O₃ com a adição de 0,1%AgNO₃ e 0,1%Au₂O₃, antes e após a realização de tratamento térmico.....99

Figura 59- Curvas DSC das amostras de composição molar 96(0,6KPO₃-0,4Nb₂O₅)-4Sb₂O₃, dopadas e não dopadas com sais de metais nobres.....100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$	53
Tabela 2- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	56
Tabela 3- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	58
Tabela 4- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$	60
Tabela 5- Temperaturas características e estabilidade térmica das amostras vítreas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	64
Tabela 6- Condições de preparo das amostras termicamente tratadas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Eu}_2\text{O}_3$	66
Tabela 7- Modos vibracionais atribuídos ao sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Para a atribuição, foram utilizados como referência os sistemas $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaPO}_3$ [37], [24].....	72
Tabela 8- Espessura das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	75
Tabela 9- Temperaturas características e estabilidade térmica das amostras vítreas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$	78
Tabela 10- Condições de preparo das amostras vítreas termicamente tratadas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$	79
Tabela 11- Modos vibracionais atribuídos ao sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$. Para a atribuição, foram utilizados como referência os sistemas $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$ e $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ [2],[24].....	83
Tabela 12- Composições testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema $30\text{KPO}_3\text{-70WO}_3$	86
Tabela 13- Composições testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema $40\text{KPO}_3\text{-60WO}_3$	87
Tabela 14- Espessura das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$	89
Tabela 15- Espessura das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ com adição de Sb_2O_3 e NaNO_3	89
Tabela 16- Condições de realização e aspecto visual dos testes de precipitação de nanopartículas.....	95
Tabela 17- Temperaturas características e estabilidade térmica das amostras dopadas e não dopadas.....	100

LISTA DE ABREVIACÇÕES E SIGLAS

a.C.- Antes de Cristo

AgNO₃- Nitrato de Prata

Au₂O₃- Óxido de Ouro

CeO₂- Óxido de Cério

d.C.- Depois de Cristo

DSC- Calorimetria exploratória diferencial

DTA- Análise térmica diferencial

Eu₂O₃- Óxido de Európio

EXAFS- Espectroscopia de absorção de raios x

FTIR- Espectroscopia Infravermelho

KH₂PO₄- Fosfato de potássio monobásico

KPO₃- Fosfato de Potássio

HOMO- Orbital molecular ocupado de mais alta energia

LD- Limite de detecção

LUMO- Orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

NaNO₃- Nitrato de Sódio

NaPO₃- Fosfato de Sódio

Nb₂O₅- Óxido de nióbio

NL- Não-linear

NIR- Infravermelho próximo

NOEMS- Nano-Opto-Electric-Mechanical System

RCP- Pureza de cor

RMN-	Ressonância magnética nuclear
Sb ₂ O ₃ -	Óxido de Antimônio
SHM-	Monitoramento do estado da estrutura
SERS-	Espalhamento Raman intensificado por superfície
T _m -	Temperatura de fusão
T _x -	Temperatura de cristalização
UV-	Ultravioleta
VIS-	Visível
WO ₃ -	Óxido de tungstênio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	JUSTIFICATIVA.....	18
2.	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3.	VIDROS FOSFATOS.....	20
3.1	VIDROS: DEFINIÇÃO E CONCEITOS.....	20
3.2	OBTENÇÃO DE UM VIDRO.....	25
3.3	VIDROS DOPADOS COM SAIS DE METAIS NOBRES.....	26
3.4	O FÓSFORO.....	27
3.5	ESTRUTURA DE VIDROS FOSFATOS.....	28
3.6	APLICAÇÕES DE VIDROS FOSFATOS.....	30
3.7	VIDROS FOSFATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	32
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	38
4.1	DSC- CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	38
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	40
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA / VISÍVEL.....	42
4.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	44
4.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	46
4.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	48
5.	SISTEMAS VÍTREOS ESTUDADOS.....	51
5.1	MÉTODO DE PREPARO DAS AMOSTRAS.....	51
5.2	SISTEMA $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$	52
5.3	SISTEMA $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	55
5.4	SISTEMA $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	57
5.5	SISTEMA $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$	59
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
6.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA VÍTREO $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	62
6.1.1	Estabilidade térmica.....	62
6.1.2	Estudos de cristalização.....	66

6.1.3	Caracterização estrutural.....	70
6.1.4	Transparência.....	74
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA VÍTREO KPO_3 - WO_3	76
6.2.1	Estabilidade térmica.....	76
6.2.2	Estudos de cristalização.....	79
6.2.3	Caracterização estrutural.....	81
6.2.4	Transparência.....	84
7.	OBTENÇÃO DE VIDROS DOPADOS COM SAIS DE METAIS	
	NOBRES.....	92
8.	CONCLUSÕES.....	102
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
	REFERÊNCIAS.....	105

1 INTRODUÇÃO

Os vidros fosfatos contendo óxido de tungstênio ou óxido de nióbio foram intensamente investigados nos últimos anos, devido às propriedades inovadoras que o WO_3 e o Nb_2O_5 conferem a estes materiais. Destaca-se, primeiramente, o drástico aumento da estabilidade química contra a umidade atmosférica e mesmo contra ácidos, assim como o aumento da estabilidade térmica frente à cristalização [1].

Essas propriedades foram atribuídas ao efeito da incorporação de WO_3 na estrutura da rede vítrea. Foi determinado que o óxido de tungstênio insere-se nas cadeias fosfatos como octaedros WO_6 que aumentam a força das ligações covalentes da rede vítrea, assim como a conectividade através de ligações cruzadas entre as cadeias, aumentando o caráter tridimensional da rede vítrea [2].

As propriedades ópticas dos vidros fosfatos também são amplamente modificadas pela adição de WO_3 . A energia de fônon diminui de aproximadamente 1100 cm^{-1} para 900 cm^{-1} , o que torna esses vidros hospedeiros interessantes para terras raras e materiais luminescentes. A formação de *clusters* de WO_6 em vidros com altas concentrações de WO_3 confere propriedades de absorção óptica não linear devido à alta polarizabilidade desses *clusters*, assim como propriedades fotocromicas relacionadas com a presença dos *clusters* de WO_6 [3,4].

A precipitação de nanopartículas metálicas nesses vidros, permitiria a obtenção de novos materiais, que devem apresentar efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) e que possam ser eficientes como sensores na forma de fibras.

Recentemente, sensores de fibras ópticas têm sido desenvolvidos ativamente. Utilizando estes sensores, pode-se medir diferentes alterações físicas causadas em estruturas, como pontes, aeronaves e torres de perfuração de petróleo.

Estes sensores podem ser apropriados para o monitoramento do estado da estrutura (SHM-*Structural health monitoring*), por apresentam características tais como: imunidade de interferência eletromagnética, durabilidade e capacidade de realizar um sensoriamento distribuído. Tem recebido especial atenção nos últimos anos, principalmente, a aplicação de fibras ópticas como sensores distribuídos, que

retornam o valor da medida em função da posição linear ao longo do comprimento da fibra.

Já foram relatados sensores distribuídos de fibras ópticas que utilizam o espalhamento Raman em medidas de temperatura [5] e o espalhamento Brillouin em medidas da tensão [6].

Pretende-se que os vidros fosfatos contendo nanopartículas metálicas, investigados nesse trabalho, apresentem potencial para serem futuramente empregados no desenvolvimento de fibras de sensoriamento óptico para geração de possível efeito SERS.

1.1 JUSTIFICATIVA

Esse trabalho pretende investigar novas composições binárias para obtenção de vidros estáveis e de boa qualidade óptica. Os novos sistemas investigados permitirão a obtenção de resultados científicos inovadores, uma vez que a caracterização das propriedades físicas dos materiais pode levar a novas aplicações e diversas áreas da óptica. Além disso, os diagramas de fase dos sistemas binários estudados serão determinados, levando à divulgação de diagramas novos não reportados na literatura.

Dessa forma, a investigação dos sistemas citados, tanto para caracterização do domínio vítreo, quanto para determinação dos diagramas de fase, deve levar a publicação de artigos científicos em revistas indexadas, divulgação em eventos científicos assim como projetos relacionados de alunos de Iniciação Científica.

Finalmente, as composições estudadas poderão, em trabalhos futuros, ser utilizadas para preparar fibras ópticas com o intuito de avaliar o potencial desses dispositivos como sensores de temperatura e deformação através de monitoramento da intensidade de espalhamento Raman. Dessa forma, pode-se dar início à produção de novas fibras com interesse tecnológico e passíveis de proteção intelectual.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar e caracterizar amostras vítreas transparentes e com boa estabilidade térmica nos sistemas $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Dopar com sais de ouro e prata para precipitação de nanopartículas metálicas através de tratamento térmico, caracterizar as propriedades térmicas, ópticas e estruturais dos materiais vítreos dopados e não-dopados, avaliar a intensidade de espalhamento Raman nas amostras dopadas e não-dopadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar amostras vítreas por fusão e choque térmico nos seguintes sistemas:
 - $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3$;
 - $\text{NaPO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$;
 - $\text{KPO}_3 - \text{WO}_3$
 - $\text{KPO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$;
- Caracterizar as propriedades térmicas por DSC para determinação das temperaturas características e estabilidade térmica;
- Caracterizar as propriedades ópticas na região do UV-visível para determinação da transparência em função da composição;
- Selecionar o sistema binário que apresenta as propriedades térmicas e ópticas mais promissoras para investigação do diagrama de fases do sistema e conhecimento do comportamento de cristalização.

3 VIDROS FOSFATOS

Neste capítulo será feita a definição de vidros, bem como a descrição da sua preparação e uma apresentação aos vidros dopados com nanopartículas de metais nobres. Será realizada uma introdução à vidros fosfatos, vidros fosfatos contendo metais de transição, suas propriedades e as aplicações desses vidros ao longo do tempo.

3.1 VIDROS: DEFINIÇÃO E CONCEITOS

A descoberta do vidro tem sido objeto de diversas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Plínio, o grande naturalista romano, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos Fenícios a obtenção de vidros. De acordo com o relato, quando os Fenícios desembarcaram na Síria, cerca de 7000 anos a.C., improvisaram fogões utilizando blocos de salitre sobre a areia. Algum tempo depois, observou-se o escorrimento de uma substância líquida e brilhante, que solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução desse fenômeno, e utilizavam o material para fins utilitários. Entre os poucos registros existentes, há uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 a.C.): “Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal. Assim você obterá um vidro” [6].

Acredita-se que o primeiro vidro feito pelo Homem, em 4000 a.C., seja originário do Oriente Médio e era usado como ornamento. Vasilhames de vidro eram fabricados por volta de 1500 a.C. pela cobertura de um molde de barro com vidro fundido. Pequenos objetos eram obtidos pela prensagem em molde de barro. A introdução da técnica de sopro no 1º Século a.C. proporcionou uma verdadeira revolução e artigos de vidro puderam ser produzidos em grande escala. A expansão do império romano efetivou a disseminação da técnica. Os primeiros vidros eram opacos e coloridos, datando do 1º século d.C. o domínio da técnica de produção de vidros transparentes [8].

Na Idade Média, popularizou-se o uso de vidros para janelas e vitrais, mas eles ainda eram fabricados por meio do sopro. Por volta de 1700, os copos e jarras brilhantes provenientes de Veneza, os chamados “cristais”, se tornaram célebres.

Somente no início do século passado iniciou-se realmente a produção automatizada de recipientes de vidros planos, tubos e fibras. O primeiro departamento dedicado ao ensino e a pesquisa em vidros foi inaugurado em 1915, na Universidade de Sheffield na Inglaterra. A partir dos anos 60 verificou-se um notável avanço científico e tecnológico com o desenvolvimento de vidros especiais [8].

Na literatura, encontram-se várias definições para vidro. Michael Faraday, em 1830, definiu vidros como materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Em 1932, Zachariasen publicou um artigo intitulado “*The Atomic Arrangement in Glass*” (O Arranjo Atômico em Vidros), e afirmava que “deve ser francamente admitido que não conhecemos praticamente nada sobre o arranjo atômico dos vidros” [9].

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen, que propôs que o “arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro.

Englobando-se a Hipótese da Rede Aleatória de Zachariasen ao conceito de vidro aceito na época da publicação do trabalho, chegou-se à seguinte definição: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade” [10].

A evolução do conhecimento científico modificou essa definição [3], mostrando que é possível formar um número quase ilimitado de vidros inorgânicos, os quais não contem sílica. É importante salientar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro. Além disso, os vidros podem ser formados por diferentes processos, sem necessariamente ocorrer a fusão dos componentes.

Assim, novas definições têm surgido na literatura científica. Nas definições modernas de vidro identificamos o uso frequente das expressões sólido não-cristalino, sólido amorfo, material vítreo. Tais expressões são usualmente utilizadas como sinônimas.

Em 1995, Gupta publicou o artigo denominado *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids* (Sólidos não-cristalinos: Vidros e sólidos amorfos), no qual mostra que cada uma dessas expressões implica num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas [11].

De acordo com Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea.

Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não exibissem a transição vítrea.

Feitas estas considerações, atualmente, a definição mais completa de um vidro foi proposta por Shelby em 1997 [8]. Segundo ele, um vidro é definido como um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea, cujo arranjo é exibido na Figura 1. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro [8].

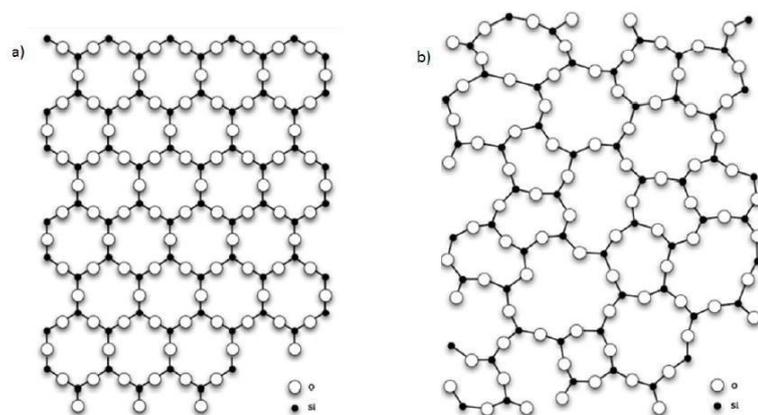


Figura 1- (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: ALVES, 2001, p.12.

Materiais vítreos não se solidificam da mesma maneira que os materiais cristalinos. Mediante o resfriamento, com a diminuição da temperatura, um vidro se torna continuamente mais e mais viscoso. Não existe uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em sólido, como acontece com os materiais cristalinos.

De fato, uma das distinções entre materiais cristalinos e não-cristalinos está na dependência do volume específico (ou volume por unidade de massa) em relação à temperatura, como ilustrada na Figura 2. Os materiais cristalinos se solidificam na temperatura de fusão T_f . Uma característica do estado não-cristalino é a temperatura de transição vítrea T_v (também conhecida como T_g).

No caso dos materiais cristalinos, existe um decréscimo descontínuo de volume quando se atinge a temperatura de fusão, T_f . Entretanto, no caso dos materiais vítreos, o volume decresce continuamente em função de uma redução na temperatura; ocorre uma pequena diminuição na inclinação da curva no qual é conhecido por temperatura de transição vítrea, T_g . Abaixo dessa temperatura, o material é considerado como sendo um vidro; acima dela, o material é primeiro um líquido super-resfriado, e finalmente um líquido.

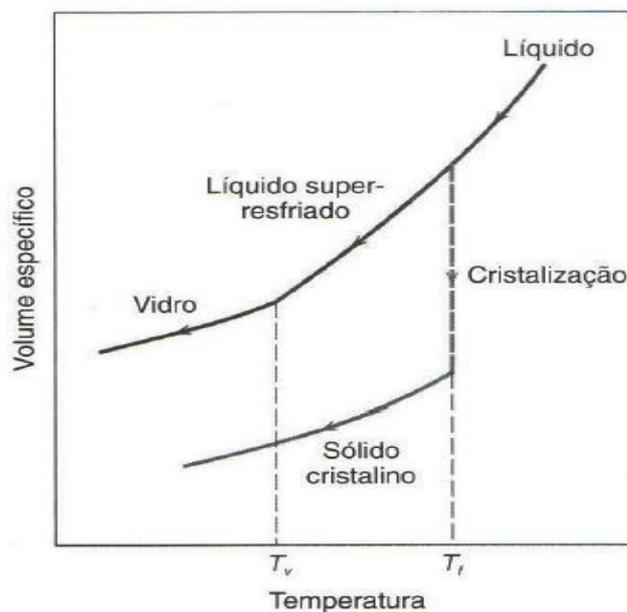


Figura 2- Contraste do comportamento volume específico-temperatura apresentado por materiais cristalinos e não-cristalinos.

Fonte: CALLISTER, 2012, p.437.

Sobre a escala de viscosidade são identificados vários pontos específicos que são importantes na fabricação e no processamento dos vidros:

- O ponto de fusão corresponde à temperatura na qual a viscosidade é de 10 Pa-s (100 P); o vidro é fluído o suficiente para ser considerado um líquido.
- O ponto de operação representa a temperatura na qual a viscosidade é de 10^3 Pa-s (10^4 P); o vidro é facilmente deformado nessa viscosidade.
- O ponto de amolecimento, a temperatura na qual a viscosidade é de 4×10^6 Pa-s (4×10^7 P), é a temperatura máxima na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem provocar alterações dimensionais significativas.
- O ponto de recozimento é a temperatura na qual a viscosidade é de 10^{12} Pa-s (10^{13} P). Nessa temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, tal que quaisquer tensões residuais podem ser removidas dentro de um intervalo de aproximadamente 15 minutos.
- O ponto de deformação corresponde à temperatura na qual a viscosidade se torna 3×10^{13} Pa-s (3×10^{14} P). Para temperaturas abaixo do ponto de deformação, a fratura ocorrerá antes do surgimento da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea estará acima da temperatura do ponto de deformação.

A maioria das operações de conformação dos vidros é conduzida dentro da faixa de operação, entre as temperaturas de operação e de amolecimento, que pode ser observada na Figura 3. A temperatura na qual cada um desses pontos ocorre depende da composição do vidro [12].

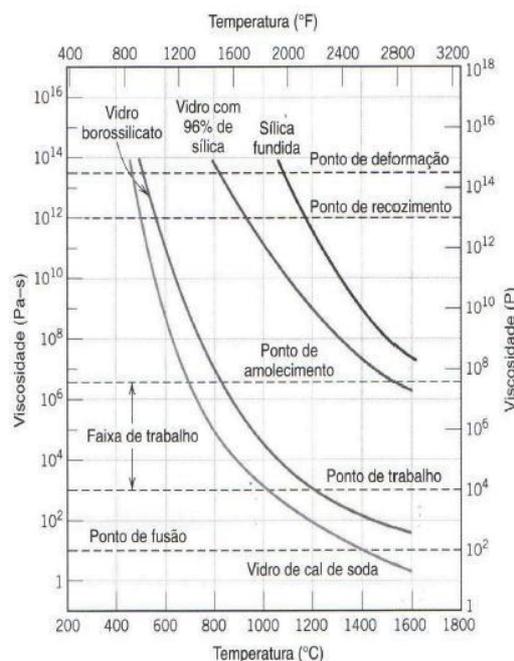


Figura 3- Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para vidros de sílica fundida e outros vidros à base de sílica.

Fonte: CALLISTER, 2008, p.438.

Os elementos constituintes de vidros óxidos são agrupados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários.

Formadores vítreos são elementos que sozinhos são capazes de formar uma rede tridimensional aleatória, que é a estrutura básica dos vidros. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, As-O e Sb-O, capacita estes óxidos a formarem vidros.

Os modificadores são cátions que fazem ligações iônicas com os ânions da rede vítrea. Esses íons modificadores têm a capacidade de se ligar aos átomos de oxigênio ligados a apenas um cátion formador. São elementos modificadores: K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , entre outros. A introdução de elementos modificadores pode alterar algumas propriedades físicas e químicas dos vidros.

Os intermediários podem atuar tanto quanto modificadores como formadores, pois embora não formem estruturas vítreas quando presentes isoladamente, podem entrar na estrutura dos vidros e substituir um formador, como acontece com os cátions Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} [13].

3.2 OBTENÇÃO DE UM VIDRO

Os vidros podem ser formados por variados processos: deposição química a vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros. O vidro silicato de sódio, por exemplo, pode ser obtido por evaporação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como “vidro líquido”) seguida de tratamento térmico (eliminação da água residual). É interessante observar, nesta situação, que o produto obtido por este processo é indistinguível do vidro silicato de sódio, de mesma composição, produzido pelo método clássico de fusão/ resfriamento.

Tradicionalmente, os vidros convencionais são produzidos através do método de fusão/resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, geralmente a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. Quando matérias-primas de um vidro se encontram fundidas, suas estruturas guardam grandes semelhanças com aquelas de um líquido. Contudo, à medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar vários caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada [10].

3.3 VIDROS DOPADOS COM SAIS DE METAIS NOBRES

Núcleos de cristalização como nanopartículas de metais nobres, podem favorecer a cristalização do meio amorfo e permitir o controle das etapas de nucleação e crescimento.

Além de permitir a cristalização da fase de interesse, a obtenção de nanopartículas metálicas nas amostras vítreas também pode conferir a essas amostras propriedades ópticas específicas, como comportamento não linear ou aumento de luminescência quando dopados com terras raras.

Quando ocorre a absorção de luz pelas nanopartículas metálicas, ocorre o efeito de ressonância de plasmons superficiais, descrito na literatura como a oscilação coerente dos elétrons.

A ressonância de plasmons de superfícies acontece quando a frequência da luz incidida é igual a frequência da ressonância, induzindo o surgimento de uma banda de absorção. Essa banda de absorção depende da natureza do metal, tamanho e formato das nanopartículas [14].

A oscilação da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo cria uma densidade de carga induzida pela interação com o campo eletromagnético da radiação eletromagnética incidente, como pode ser observado na Figura 4. Esses efeitos ocasionam mudanças nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas nos vidros contendo nanopartículas metálicas [15], sendo a suscetibilidade óptica não-linear o efeito de maior interesse nos vidros para utilização como dispositivos fotônicos [14].

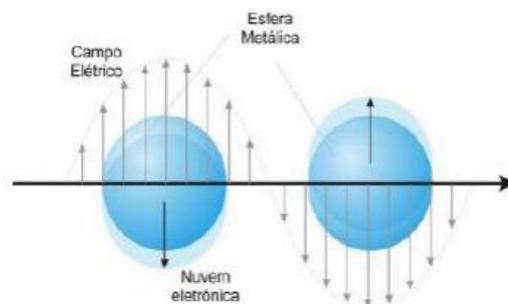


Figura 4 – Deslocamento da nuvem de elétrons livre em relação ao núcleo.
Fonte: LINK, S.: EI-SAYED, M. A., p.331, 2003.

Ag e Au mostram-se eficientes em experimentos SERS, devido ao fato da absorção do plasmon de superfície de ambos os metais situar-se na região do visível, onde se encontram os comprimentos de onda das linhas lasers disponíveis em espectrômetros Raman.

O efeito SERS é definido como um aumento significativo do espalhamento Raman. Atualmente, dois modelos de mecanismos responsáveis pelo aparecimento do efeito SERS são mais aceitos:

O modelo molecular, ou químico, leva em consideração a formação de novos estados de energia com a adsorção da molécula na superfície metálica, modificando a polarizabilidade molecular do momento dipolo induzido pela radiação incidente, que é importante para o efeito Raman.

O modelo eletromagnético considera a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal devido à ressonância com o plasmon de superfície. A ressonância de plasmon de superfície ocasiona uma intensificação do campo local na superfície metálica e, conseqüentemente, do sinal Raman das moléculas próximas à superfície, que depende da intensidade da radiação incidente. Esta intensificação do campo elétrico local à superfície é o fator mais importante na intensificação do sinal Raman pelo efeito SERS [14].

3.4 O FÓSFORO

O fósforo é um elemento químico não-metálico, de símbolo P e número atômico 15 da Tabela Periódica dos Elementos, encontrado em abundância na Terra, sendo reativo com diversos compostos importantes.

Este elemento, em termos mundiais, está contido nas rochas de depósitos de origens sedimentares, ígneos e biogénéticos. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea, são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogénéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e se constituem de menor importância econômica. Os minérios de fosfatos originados de sedimentos marinhos estão localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, noroeste do Saara e Oriente Médio.

Já os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos, estão presentes

na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outras áreas. No Brasil, cerca de 80% das jazidas são fosfatados naturais – fosfatos, são em geral, de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonatítica e minerais micáceos com baixo teor de P_2O_5 , enquanto que em termos mundiais esse percentual está em torno de 17% [16].

Esses fosfatos recebem a denominação de fosfato natural, rocha fosfatada ou mesmo concentrado fosfático, caso sejam passíveis de serem aproveitados como material fertilizante, ou como insumo básico da Indústria do Fósforo ou de seus compostos, tal qual se encontram na natureza ou após os minérios sofrerem concentração por meios físicos nas usinas de beneficiamento. Os concentrados fosfáticos são comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio $Ca_3(PO_4)_2$, também conhecido como “*Bone Phosphate of Lime–BPL*”.

O estado fundamental do átomo de fósforo apresenta uma estrutura com uma camada externa de cinco elétrons, sobre os quais o núcleo exerce intensa atração. Consequentemente, as ligações do átomo de fósforo com átomos mais próximos apresentam uma natureza covalente, isto é, compartilham elétrons em suas uniões.

O fósforo apresenta dez variedades alotrópicas, das quais as três mais importantes são o fósforo branco, o vermelho e o negro [16].

3.5 ESTRUTURA DE VIDROS FOSFATOS

Define-se fosfatos como os compostos de fósforos em que cada átomo de fósforo é rodeado por quatro átomos de oxigênio posicionados nos vértices de um tetraedro $[PO_4]$ [17].

Assim como os vidros constituídos apenas por fosfato, as composições binárias e de maior complexidade apresentam estruturas fundamentais com coordenação tetraédrica $(PO_4)^{3-}$. Os vidros fosfatos, da mesma maneira que os silicatos, encontram-se na forma tetraédrica, a diferença é que o fósforo apresenta três ligações simples (denominadas pontes), que se ligam a outras unidades $(PO_4)^{3-}$ e uma ligação dupla, com um átomo de oxigênio (denominada “não ponte”). No caso dos silicatos, os tetraedros são formados por um átomo de Si no centro e quatro

átomos de oxigênio nos vértices e estão ligados entre si pelos quatro vértices.

A Figura 5 mostra o esquema bidimensional da estrutura tetraédrica para um vidro silicato e fosfato contendo sódio (Na) como elemento modificador. Os tetraedros do silicato apresentam alto grau de simetria, devido à ausência de ligação dupla, enquanto os tetraedros de fosfato são assimétricos [18].

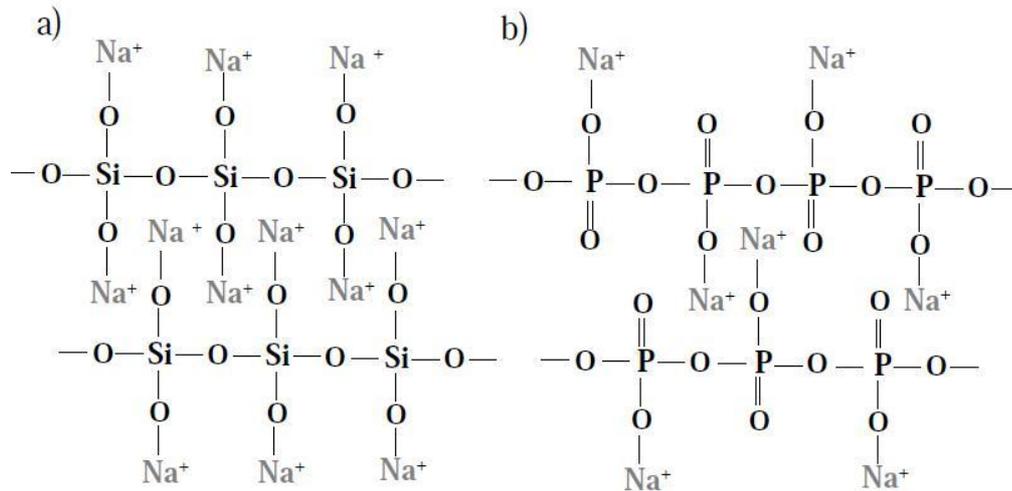


Figura 5- Esquema da estrutura bidimensional para: a) Um vidro silicato b) Um vidro fosfato.
Fonte: ALMEIDA, 2006, p.8.

Cada tetraedro pode ser conectado a outro, compartilhando os átomos de oxigênios. Uma ramificação é formada quando três átomos de oxigênio do tetraedro $[PO_4]$ são divididos com grupos tetraedros vizinhos $[PO_4]$. Grupos centrais $[PO_4]$ são formados quando dois átomos de oxigênio são divididos com grupos tetraedros vizinhos $[PO_4]$ e um com carga negativa contornada por um cátion ou ligado a um éster. Grupos terminais $[PO_4]$ são formados quando um átomo de oxigênio do tetraedro $[PO_4]$ é dividido com um grupo tetraedro vizinho $[PO_4]$ e dois átomos com carga negativa ou ligados a um éster. Por último, o grupo simples $[PO_4]$ (ortofosfato) é formado quando três átomos de oxigênio possuem carga negativa ou ligados a um éster [17].

A estrutura dos vidros fosfatos é geralmente descrita pela notação $Q^{[n]}$, representando unidades estruturais básicas formadas pelo tetraedro $[PO_4]$, ilustrado na Figura 6, onde n ($=0,1,2,e 3$) representa o número de átomos de oxigênio que compartilham átomos de fósforo por tetraedro (P-O-P) [14]. Assim, os vidros fosfatos recebem quatro diferentes denominações dependendo da quantidade de ligações simples oxigênio-fósforo. Se os três átomos de oxigênio ligados por meio de ligações

simples a um átomo de fósforo estiverem ligados a outros átomos de fósforo, o vidro é denominado ultrafosfato (Q^3); nestes vidros predominam cadeias tridimensionais interconectadas e são altamente higroscópicos. Se um dos átomos de oxigênio estiver ligado a um modificador, recebendo o nome de oxigênio terminal e restando dois átomos de oxigênio ligado ao fósforo, o vidro é denominado metafosfato (Q^2); este tipo de vidro possui longas cadeias lineares ou configurações atômicas em formato de anéis, e menor grau de higroscopicidade. Se dois átomos de oxigênio estiverem ligados a apenas um átomo de fósforo, têm-se um pirofosfato (Q^1), que forma dímeros. Por último, se os três átomos de oxigênio estiverem ligados a apenas um átomo de fósforo, tem-se um ortofosfato (Q^0), que representa grupos $(PO_4)^{3-}$ isolados [13].

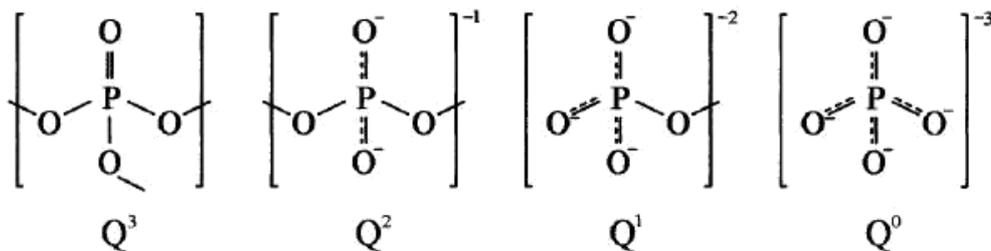


Figura 6- Unidades estruturais básicas formadas por tetraedro $[PO_4]$ nos vidros fosfatos
Fonte: TAMBELLI, p.116, 2006.

3.6 APLICAÇÕES DE VIDROS FOSFATOS

Os vidros fosfatos estão entre os vidros de maior importância tecnológica, ocupando o terceiro lugar em ordem de importância em relação aos vidros óxidos [18].

Vidros fosfatos são conhecidos desde os anos 50, quando eram utilizados como agentes absorvedores para tratamento de água pesada e dispersantes para processamento de argilas e produção de pigmentos. Porém, eles só passaram a ser potencialmente utilizados na década de 80, quando suas propriedades passaram a ser convenientemente ajustadas com a adição de elementos modificadores e intermediários, a fim de melhorar sua baixa durabilidade química. Sua utilização é abrangente, devido facilidade de obtenção, com temperaturas de trabalho relativamente baixas [13].

Conforme o teor de cátions modificadores monovalentes é acrescentado na estrutura do vidro fosfato, ocorre uma alteração da distribuição relacionada à ligação dupla entre os oxigênios terminais e o fósforo.

Assim, há uma reformulação das distribuições eletrônicas das ligações simples, alterando a polarizabilidade. O aumento da durabilidade química está relacionado a estas alterações [13].

Vidros à base de fosfato têm sido investigados para diversas aplicações, dentre elas: hospedeiros de íons de terras-raras para vidros, fibras e lentes ópticas, selagem hermética, eletrodos e dispositivos de lixiviação, aplicados em algumas áreas como a agricultura.

Vidros fosfatos contendo ferro e chumbo, e com elevada durabilidade química, foram primeiramente produzidos no *Oak Ridge National Lab*, EUA, com a finalidade de imobilizar rejeitos radioativos, como por exemplo o U_3O_8 . Este fenômeno é atribuído à presença de íons de Fe^{3+} . Além das aplicações já citadas, vidros fosfatos contendo rejeitos radioativos podem também ser conformados e densificados sob prensagem e sinterização.

Também foram produzidos vidros para imobilização de rejeitos radioativos na Universidade de *Missouri-Rolla*. Estes vidros foram produzidos com composições $(X)Fe_2O_3 \cdot (100-X)P_2O_5$ ($40=X=45$, % em mol) e foram caracterizados quanto à sua estabilidade térmica e durabilidade química, verificando-se que frações molares acima de 45% em mol de Fe_2O_3 apresentam forte tendência à cristalização. Também foi observado que a concentração de Fe^{2+} aumenta em função do aumento da temperatura de fusão [18].

Materiais vítreos dopados com íons de terras-raras também tem atraído atenção. Vidros fosfatos são melhores hospedeiros para lasers Yb^{3+} sensibilizados pelo Tm^{3+} por causa de larga emissão de secção transversal e baixa probabilidade de retorno da energia transferida do Tm^{3+} para o Yb^{3+} . Porém, vidros fosfatos apresentam uma energia de fônons de cerca de 1155cm^{-1} , o que representa uma desvantagem para a emissão UC (*up-conversion*). Portanto, melhorar a eficiência da emissão UC em vidros fosfatos tem sido um desafio.

Também em 2012, pesquisadores das mesmas universidades reportaram a variedade de cores da emissão UC de vidros fosfatos co-dopados com Er^{3+}/Yb^{3+} . A cor da fluorescência dos vidros co-dopados com Er^{3+}/Yb^{3+} pode ser alterada pelo bombeamento. Em baixa potência, a emissão vermelha é primária, e a pureza da cor

é de 0,81 sob 126mW de potência. A pureza da cor (RCP) é definida como a relação da intensidade da luz principal (a emissão mais forte) I_{main} , e a intensidade da luz visível total, I_{total} : $R_{CP} = I_{main}/I_{total}$. Com o aumento da potência, a cor de emissão da amostra varia gradualmente de vermelho para verde e finalmente, a cor de emissão torna-se verde em potências elevadas, sendo que a pureza da cor é 0,76 a 868mW de potência. Tendo em vista o baixo custo das matérias-primas, os simples processos de produção e métodos de detecção, este material pode ser aplicado a fluorescência anti-falsificação através da variedade de cores de emissão UC sob bombeamento de diferentes alimentações [19].

3.7 VIDROS FOSFATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os vidros que contém óxido de tungstênio pertencem a um grupo de materiais tecnológicos interessantes devido à propriedades térmicas, químicas, mecânicas e ópticas, obtidas pela inserção de átomos de tungstênio dentro da rede vítrea.

A capacidade de incorporação de WO_3 em vidros depende fortemente do formador vítreo. Enquanto o WO_3 pode atuar como um agente de nucleação em vidros silicatos, grandes quantidades do mesmo são facilmente incorporadas à vidros germanatos, teluritos e boratos. Vidros fosfatos alcalinos tendem a ser excepcionais a este respeito, pois grandes quantidades de WO_3 (> 60% em mol) podem ser adicionadas sem devitrificação [20]. Já foi observado que a adição de WO_3 melhora a estabilidade térmica, bem como a resistência química. Além disso, vidros fosfatos de sódio com óxido de tungstênio, com altas concentrações de WO_3 exibem propriedades ópticas especiais, tais como absorção óptica não-linear para amostras com maior concentração de WO_3 [20].

Em 2006, Araújo et al. [20] prepararam amostras vítreas no sistema $(100-x)NaPO_3-xWO_3$ ($0 \leq x \leq 70$) utilizando o método *melting-quenching* convencional, e observaram que a adição de WO_3 ao vidro $NaPO_3$ conduz a um aumento acentuado nas temperaturas de transição vítreas, o que sugere um aumento significativo nas ligações da rede. Ao mesmo tempo, os espectros Raman indicaram que há átomos de WO_3 ligados a átomos de oxigênio não-ponte ($W-O^-$ ou espécies ligadas $W=O$), sugerindo que a rede do óxido de sódio modificador é partilhada em certa medida,

entre os dois formadores de rede. A formação da ligação W-O-W ocorre apenas em teores de WO_3 superiores a 30% em mol.

Filmes finos de óxido de tungstênio apresentam várias propriedades ópticas interessantes. Entre elas estão, por exemplo, propriedades eletrocromáticas, fotocromáticas e termocromáticas, propriedades conhecidas como uma mudança de cor pela ação de um campo elétrico, radiação eletromagnética e calor, respectivamente. Estas propriedades têm sido amplamente estudadas e foram atribuídas à capacidade dos átomos de tungstênio de adotarem diversos estados de oxidação (W^{6+} , W^{5+} e W^{4+}). Propriedades eletrocromáticas e fotoelétricas de filmes à base de tungstênio obtidos por evaporação têm sido investigados desde os anos 60 [21].

Assim, surgiram diversas aplicações para esses filmes, como sensores de gases e de umidade, dispositivos mostradores de imagens e sensores fotoelétricos .

Por outro lado, vidros fluorofosfatos com tungstênio são materiais promissores, devido à suas propriedades químicas, físicas e ópticas particulares. Além disso, estes vidros apresentam um efeito fotocromático volumétrico incomum sob exposição ao laser visível. Estas propriedades são muito promissoras para aplicações em óptica integrada, caso os materiais necessitem ser miniaturizados e obtidos sob a forma de filmes finos. Tais películas preparadas a partir de precursores de vidro à base de WO_3 já foram obtidas por evaporação por feixe de elétrons e apresentam boa qualidade óptica e resistência contra a umidade atmosférica [21].

No entanto, a estrutura de vidros e filmes baseados em WO_3 e, especialmente, o estado de coordenação de átomos de tungstênio, não é bem entendida. A maioria dos autores concorda que as unidades de óxido de tungstênio estão presentes na rede vítrea como tetraedros WO_4 e octaedros WO_6 , enquanto alguns deles sugerem que apenas átomos de tungstênio com coordenação 6 estão presentes no vidro [21].

Em um trabalho de 2008, Montanari et al. [21] investigaram a estrutura de filmes obtidos no sistema ternário $NaPO_3$ - BaF_2 - WO_3 e o sistema binário $NaPO_3$ - WO_3 por espectroscopia de raios x próximo a banda de absorção (XANES) nas bordas de absorção L_I e L_{III} do tungstênio, e por espectroscopia de Raman. Em particular, o objetivo da investigação estrutural era a determinação do estado de coordenação dos átomos de tungstênio nesses filmes fluorofosfatos de tungstênio.

As investigações com XANES mostraram que os átomos de tungstênio

apresentam apenas octaedros como número de coordenação (WO_6) e que esses filmes são livres de unidades tetraédricas de tungstênio (WO_4). A espectroscopia Raman permitiu identificar uma ruptura nas cadeias lineares de fosfato conforme a quantidade de WO_3 aumenta, e a formação de ligações P-O-W na rede dos filmes, indicando o comportamento intermediário do octaedro WO_6 na rede. Com base em dados XANES, foi sugerida uma nova atribuição de várias bandas de absorção Raman, o que permitiu identificar a presença de ligações terminais W-O⁻ e W=O, e uma progressiva aparição de ligações em ponte W-O-W para as amostras com uma maior concentração de WO_3 (acima de 40% molar) atribuída à formação de clusters de WO_6 [21].

Em 2009, Dos Santos et al. reportaram a não-linearidade de terceira ordem de vidros $NaPO_3-WO_3-Bi_2O_3$, que apresentam grande resposta NL no infravermelho próximo [18]. A presença de Bi_2O_3 na composição de vidro contribui para o aumento da resposta NL por causa da grande polarizabilidade do Bi_2O_3 .

O grande índice de refração NL (não-linear) e o baixo coeficiente de absorção das amostras vítreas estudadas demonstram seu grande potencial para aplicações fotônicas. Os resultados indicam que vidros $NaPO_3-WO_3-Bi_2O_3$ são bons candidatos para a utilização em dispositivos de comutação óptica que operam no infravermelho próximo [22].

A melhoria da durabilidade química de vidros fosfatos envolve, geralmente, um aumento da temperatura de transição vítrea. Um desafio interessante é obter uma melhor relação entre uma baixa temperatura de transição vítrea e uma boa durabilidade química. A adição de óxidos de metais de transição em vidros fosfatos se apresenta como uma alternativa. Estes elementos podem existir em vários estados de oxidação da matriz vítrea, e influenciar a durabilidade química. Por exemplo, a dissolução do vidro $CaO-P_2O_5-Fe_2O_3$ está relacionada ao estado de redução de íons de ferro, podendo variar até 25% em função das condições de síntese [23].

O óxido de tungstênio é conhecido por formar vidros com $NaPO_3$ em uma vasta gama de composições e melhorar a resistência química contra a umidade atmosférica, porém, causa um aumento da T_g . SnO e PbO também podem ser adicionados ao metafosfato de sódio ($NaPO_3$), e a formação de vidro ocorre ao longo de uma vasta gama de composições. Uma característica interessante destes óxidos é proporcionar uma redução da temperatura de transição vítrea. O óxido de

estanho tem sido preferido em comparação com o óxido de chumbo, porque o PbO apresenta efeitos nocivos à saúde além de efeitos ambientais. A adição simultânea de SnO e WO₃ em metafosfatos de sódio proporciona a obtenção de vidros com baixas temperaturas características e boa durabilidade química [23].

Em um trabalho realizado em 2010, Chenu et al. utilizaram um forno de microondas doméstico para sintetizar um vidro com composição química representada pela seguinte fórmula: $(100-2x)\text{NaPO}_3-x\text{SnO}-x\text{WO}_3$, com x variando de 0 a 30. A adição equimolar de SnO e WO₃ até 30% provoca uma variação linear de várias propriedades físicas, devido ao fortalecimento da rede vítrea. Além disso, a durabilidade química do vidro, com x = 30 é comparável com as de um vidro de janela. Esta melhoria é acompanhada por um aumento moderado da T_g, proporcionando um apreciável compromisso entre durabilidade e baixa temperatura característica. Esses materiais apresentam potencial para aplicações como imobilização de resíduos. Outro interesse é a possibilidade de se obter, depois de um tratamento térmico, vitrocerâmicas com uma única fase NZP (NaZr₂P₃O₁₂). Este tipo de estrutura é geralmente conhecido por gerar alta uma alta condutividade alcalina iônica. Assim, pode-se prever a utilização dessas vitrocerâmicas como eletrólitos sólidos [23].

Em 2012, Chenu et al. demonstraram a possibilidade de produzir vidros de fosfato de sódio utilizando, novamente, um dispositivo de aquecimento por microondas. Neste trabalho o vidro fosfato não continha óxido de tungstênio, e sim os óxidos de estanho e nióbio.

Durante as últimas décadas, as microondas têm sido amplamente utilizadas e estudadas na ciência dos materiais para a síntese orgânica em forno de microondas, a sinterização de cerâmicas e também para a preparação de vidros. As microondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes com uma faixa de frequência que vai de 0,3 a 300 GHz. Fornos de microondas domésticos, que operam em 2,45 GHz, podem ser uma forma eficaz de se preparar vidros numa escala de tempo curta. Diferentemente dos fornos elétricos convencionais, a energia eletromagnética é diretamente transformada em calor no material. Este processo reduz a rápida volatilização de elementos e também limita sua difusão a partir do cadinho de fusão [23].

Vários esforços têm sido feitos para melhorar a durabilidade química dos vidros e manter baixa a temperatura de transição vítrea. Recentemente, foram

produzidos vidros de fosfato, contendo óxidos de estanho e de tungstênio. O óxido de nióbio pode existir em vários estados de oxidação, como o óxido de tungstênio, e apresentar um elevado número de coordenação [24]. Ele também pode melhorar a durabilidade química do vidro.

O óxido de estanho é considerado como um bom absorvedor de microondas e a sua presença nos vidros de fosfato leva a obtenção de temperaturas de fusão superiores a 1000°C. A adição simultânea de SnO e Nb₂O₅ na matriz vítrea de NaPO₃ provoca uma evolução linear de diferentes propriedades: No sistema estudado, NaPO₃-SnO-Nb₂O₅, notou-se um aumento na T_g, na dureza Vickers e no módulo elástico. Estas variações são mais importantes na série com um elevado teor de nióbio (isto é, Sn: 2Nb). Todas estas observações indicam um progressivo fortalecimento da rede vítrea. A presença simultânea dos elementos estanho e nióbio conferem a esses vidros uma boa rigidez mecânica (E = 65 GPa) e excelente durabilidade química, mesmo para uma composição vítrea contendo mais de 43% em peso de metafosfato de sódio. Além disso, estes vidros apresentaram tanto baixa temperatura de transição vítrea (< 500°C) quanto valores de baixa temperatura de fusão (<1000°C) [24].

No mesmo ano, Chenu et al. reportaram o sistema NaPO₃-ZnO-Nb₂O₅-5Al₂O₃ com duas taxas diferentes de relação da concentração molar de ZnO/Nb₂O₅ em temperaturas de fusão por volta dos 1100°C [25]. A inserção do ZnO e do Nb₂O₅ na matriz vítrea produziram um aumento linear da T_g, no índice de refração e de propriedades mecânicas, com maior valor de módulo de elasticidade próximo a 80 GPa.

A durabilidade química inicial desses vidros é fortemente melhorada para os maiores teores de nióbio. No entanto, o óxido de nióbio é mais eficaz do que o óxido de zinco no aumento de diferentes propriedades e a adição simultânea destes óxidos metálicos ocasiona propriedades interessantes, devido ao aumento do teor de oxigênio, a substituição de sódio por zinco e nióbio como centros de compensação de carga, e a formação de redes Nb—O—Nb. RMN e espectroscopia Raman confirmaram o fortalecimento da rede vítrea com o substituição de NaPO₃ por ZnO e Nb₂O₅, e, em particular, a formação da ligação Nb-O-Nb, que explica as variações observadas nas propriedades.

Vidros óxidos contendo nióbio são interessantes devido à seus altos índices de óptica linear e não-linear, cujo fenômeno é atribuído ao orbital vazio d de

transição do metal. A grande susceptibilidade de terceira-ordem, χ^3 , não aumenta proporcionalmente à concentração de Nb_2O_5 . O aumento é maior para vidros que já possuem grandes concentrações de Nb_2O_5 , o que já foi confirmado, por exemplo, em vidros nióbio borofosfatos. Essa mudança é atribuída às alterações nos ambientes do Nb^{5+} , que foram determinadas por EXAFS (*Extended-X-Ray Absorption*) [26].

Em 2013, Hoppe et al. investigaram o sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{NaPO}_3$, reavivaram o interesse de empregar-se amplificadores Raman como uma alternativa a amplificadores na forma de fibra dopada com érbio, para utilização em telecomunicações. As amplitudes do ganho espectral Raman para vidros fosfatos de sódio se mostraram consideravelmente superiores aos dos vidros de sílica [26].

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização são utilizadas para descrever os aspectos de composição e estrutura dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular. Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas nas caracterizações térmicas, ópticas e estruturais das amostras obtidas.

4.1 DSC- CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A análise térmica é realizada por um conjunto de técnicas baseadas na interação de calor com a matéria, onde fenômenos como a variação de entalpia ou de capacidade calorífica, podem ser detectados através dessas técnicas. Reações químicas ou mudanças no arranjo dos átomos na amostra vítrea são acompanhadas por liberação e absorção de energia na forma de calor. As técnicas de DSC e DTA são as primeiras técnicas utilizadas para a caracterização de vidros, pois elas permitem a identificação das temperaturas características das amostras vítreas [23]. A análise térmica tem uma ampla gama de aplicações, podendo ser utilizada em materiais orgânicos e inorgânicos, cristalinos e amorfos, compósitos, polímeros, entre outros.

As análises térmicas serão realizadas para determinar as temperaturas características das amostras, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de fusão (T_m) à partir das curvas obtidas.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença da energia cedida à uma substância e à um material de referência em função da temperatura quando a substância e a referência são submetidas a um processo térmico controlado. A amostra e a referência encontram-se em um forno, na análise é aplicada energia elétrica para que a diferença de temperatura entre a amostra e referência seja zero durante a rampa de aquecimento. E é justamente essa energia elétrica em quantidade de calor em função da temperatura que é medida pelo aparelho [25].

A técnica de DSC é baseada na propriedade calorífica dos materiais. Entre suas aplicações estão os estudos cinéticos, temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea. O primeiro fenômeno a aparecer em uma curva DSC de um vidro é a transição vítrea (T_g), que corresponde a mudança de linha base. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada pelo método das tangentes, onde traça-se duas tangentes à inflexão da linha base, e o ponto em que estas tangentes se cruzam é considerado o valor da temperatura de transição vítrea. Em seguida, pode-se notar picos exotérmicos, relativos à cristalização e um pico endotérmico, que pode estar relacionado à fusão da fase cristalina (T_f). A temperatura de cristalização também pode ser encontrada a partir do método das tangentes, aplicado ao valor de temperatura do pico (T_c), resultando na temperatura de cristalização (T_x). A Figura 7 apresenta a curva DSC típica de um vidro, onde é possível notar suas temperaturas características [26].

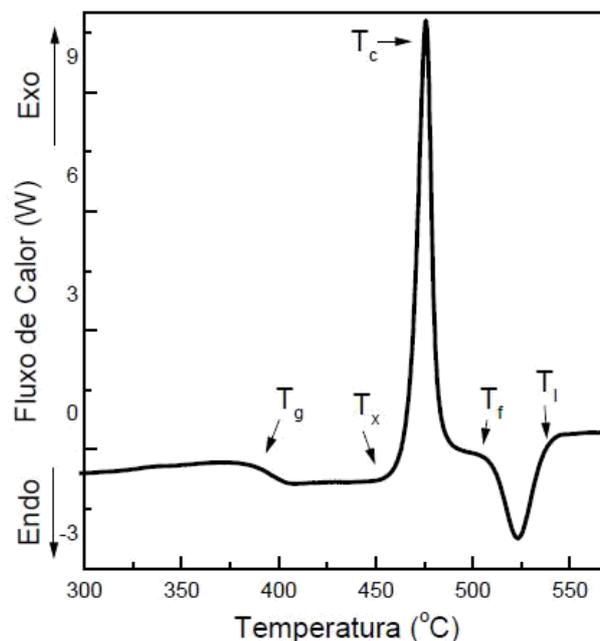


Figura 7- Curva Típica de um DSC para uma amostra vítrea correspondente ao vidro de composição molar $60\text{TeO}_2\text{-}20(0.5\text{K}_2\text{O}\text{-}0.5\text{Li}_2\text{O})\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5$.
Fonte: CASSANJES, p.41, 2003.

As medidas de análise térmica por DSC nos vidros preparados foram realizadas no laboratório de Espectrofotometria e Cromatografia Ambiental da UNIFAL, campus de Poços de Caldas. Foi utilizado um equipamento da marca NETZSCH, modelo 449 F3 Jupiter. As medidas foram realizadas nas amostras na forma de bulk em cadinhos de platina, entre 200°C e 1100°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de nitrogênio de $50\text{mL}/\text{min}$.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Uma técnica usual de difração de raios X emprega uma amostra pulverizada ou policristalina, que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação X monocromática. Um monocristal de um dado composto, é montado num capilar de vidro e colocado num difratômetro de raios X de quatro círculos.

Cada partícula de pó (ou grão) é um cristal, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas da forma apropriada, de tal modo que todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos estarão disponíveis para difração [27].

O difratômetro é um aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas; suas características estão representadas esquematicamente na Figura 8, onde T representa a fonte de raios X, S= amostra, C= detector e O= o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.

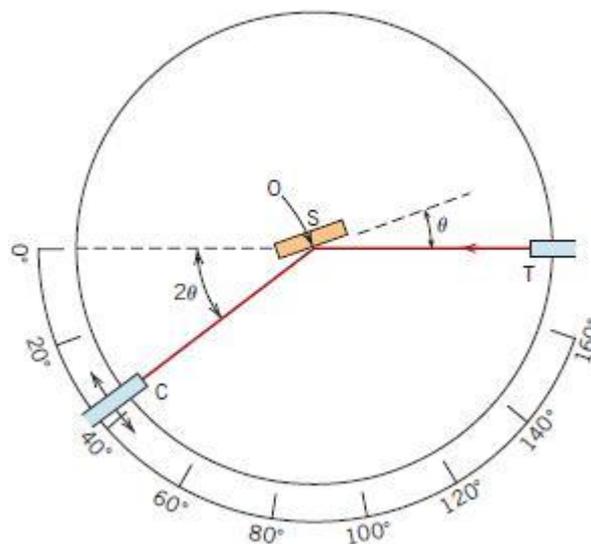


Figura 8- Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.
Fonte: CALLISTER, p.66, 2012.

Uma amostra A, com o formato de uma placa plana, está sustentada de tal maneira que são possíveis rotações em torno do eixo identificado por O; este eixo é perpendicular ao plano da página.

O feixe de raios X monocromático é gerado no ponto T, e as intensidades dos

feixes difratados são detectadas mediante o uso de um contador, identificado por C na Figura 8. A amostra, a fonte de raios X e o contador encontram-se todos no mesmo plano [27].

O contador está montado sobre uma plataforma móvel, que pode ser girada em torno do eixo O; a sua posição angular em termos de 2θ está marcada sobre uma escala graduada. A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, de forma que uma rotação da amostra por um ângulo θ é acompanhada de uma rotação do contador que equivale a 2θ ; isso garante que os ângulos de incidência e reflexão sejam sempre iguais uns aos outros. Colimadores são incorporados dentro da trajetória do feixe para produzir um feixe focado e bem definido. A utilização de um filtro proporciona um feixe praticamente monocromático. A medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado (monitorada pelo contador) em função do valor de 2θ ; 2θ é chamado de *ângulo de difração*, que é medido experimentalmente [27].

Picos de alta intensidade surgem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos. A lei de Bragg é expressa pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Onde n é a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1,2,3...) em acordo com o fato de que $\sin\theta$ não pode exceder a unidade, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não-construtiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa.

Um dos principais empregos da difratometria de raios X está na determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser determinados a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos [27]. Na figura 9 é possível comparar o difratograma de um

vidro, que apresenta halos característicos, e o difratograma de um cristal, que exibe picos [28].

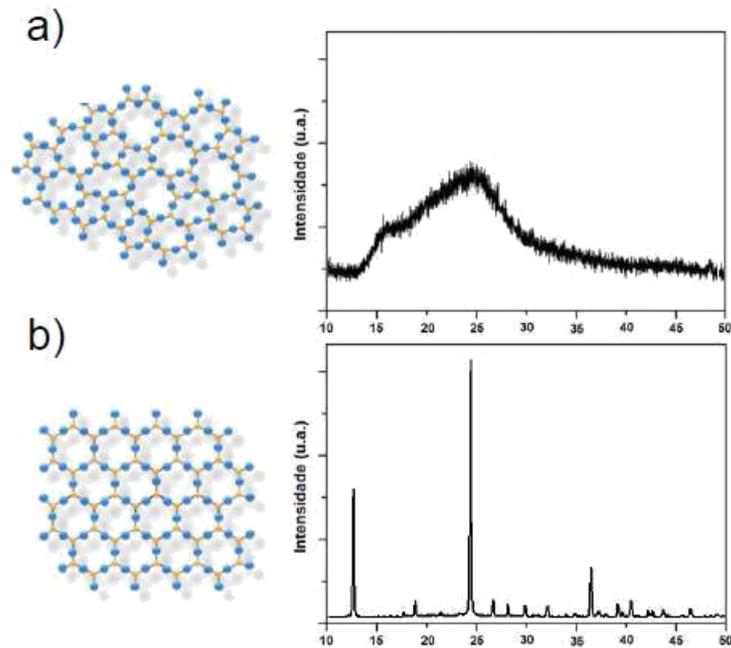


Figura 9- Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) cristal.
Fonte: MANZANI, 2011, p. 80.

A difração de raios X foi realizada em um difratômetro modelo Rigaku Ultima IV, no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG, Campus Alfenas. As medidas foram realizadas nas amostras em forma de pó, utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), medida de varredura contínua, fenda de 10 mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foi usada uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo a fim de identificar as bandas de absorção responsáveis pelas eventuais colorações observadas e relacionar a posição e intensidade destas bandas com a natureza e tamanho das nanopartículas

presentes (Ag, Au) ou metais de transição reduzidos (W, Nb).

Apesar do surgimento de novas técnicas, a espectroscopia de absorção ultravioleta/visível (UV/VIS) permanece como uma poderosa ferramenta, além de ser relativamente barata e acessível.

A espectroscopia de absorção UV/VIS pode ser usada como uma ferramenta qualitativa para identificar e caracterizar espécies moleculares (incluindo íons de espécies moleculares) e como uma ferramenta quantitativa para avaliar as quantidades de espécies inorgânicas presentes em amostras.

A região espectral de interesse se estende de 200nm a 800nm. O comprimento de onda curto (200nm), é definido pelo fato de que abaixo de 200nm, o oxigênio e o nitrogênio na atmosfera começam a absorver energia radiante. A região de 185nm, é denominada vácuo ultravioleta. Os caminhos ópticos para experimentos no vácuo ultravioleta são evacuados com um gás não absorvente, como o hélio. O comprimento de onda longo, é definido pelo fato do olho já não poder detectar a luz em comprimentos de onda maiores que o vermelho final do espectro visível, próximo de 700nm [29].

A instrumentação para a análise de absorção UV/VIS varia de simples a sofisticada. Os três componentes chaves são uma fonte de luz, um seletor de comprimento de onda para isolar uma banda estreita de comprimentos de onda próximos ao comprimento de onda analítico desejado e um detector, para medir quanto da luz incidente na amostra é transmitida por ela [29].

Para uma molécula absorver energia de um comprimento de onda específico, ela precisa ter dois níveis de energia separados exatamente por uma energia igual ou menor à energia do fóton que será absorvido. Um desses níveis deve ser ocupado por um elétron, e o segundo nível de energia deve ter uma vacância capaz de aceitar o elétron (figura 10 a). Após a absorção do fóton (figura 10 b), o elétron salta do nível de energia inferior para o superior e, eventualmente, retorna ao nível inferior. Esse retorno resulta na emissão de um fóton, novamente com a mesma energia que a diferença entre os dois estados. Esse fenômeno origina outras técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de fluorescência [29].

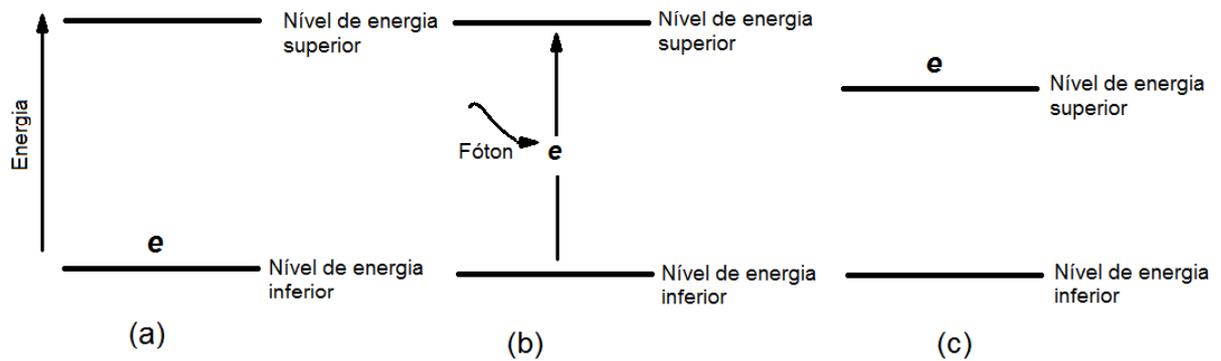


Figura 10- Absorção de um fóton. a) estado natural b) transição c) estado excitado.
 Fonte: ASM HANDBOOK V.10, p.61, 2008 (Modificado pela autora).

Certas condições de simetria também precisam ser satisfeitas para que uma molécula possa absorver energia de um comprimento de onda específico. Se essas condições não são satisfeitas, as probabilidades de absorção do fóton pela molécula podem ser pequenas, e será difícil, ou impossível, observar a transição espectroscópica experimentalmente. A quantidade de luz absorvida por uma amostra é expressada quantitativamente pela lei de Beer. A lei expressa a relação entre a intensidade da luz incidindo na amostra (I_0), e a intensidade da luz saindo da amostra (I) [29].

$$\text{Log} (I_0 / I) = A = \epsilon c l \quad (2)$$

Onde, A = absorvância, ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção, c = concentração do material absorvedor e l = espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro infravermelho é tipicamente apresentado em plotagens da intensidade versus energia (em ergs), frequência (em s^{-1}), comprimento de onda (em microns) ou número de onda (em cm^{-1}).

Embora, formalmente, a região do infravermelho no espectro eletromagnético esteja situada entre os comprimentos de onda 0,78 e 1000 μm (12820 a 10 cm^{-1}), é

na região compreendida entre 2.5 e 25 μm (4000 a 400 cm^{-1}) que ocorre a maioria das caracterizações de materiais. É nessa região, denominada infravermelho-médio, em que ocorrem os modos de vibração fundamentais [29].

A intensidade pode ser expressa como percentagem de transmitância (% T) ou absorbância (% A). Se I_0 é a energia, ou potência radiante, que atinge o detector infravermelho quando não há nenhuma amostra na direção do feixe, e I é a energia detectada na presença de uma amostra, a transmitância é:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

E a percentagem de transmitância:

$$\%T = \frac{100I}{I_0}$$

(4)

A absorbância é:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5)$$

Bandas fortes e fracas são mais facilmente visualizadas simultaneamente sem mudança de escala quando espectros estão representados na transmitância, porque as faixas de absorbância variam de zero até ao infinito, enquanto a transmitância varia de 0 a 100% T (0% T corresponde a uma absorbância infinita). Para análises quantitativas, a absorbância, ou alguma outra escala de intensidade proporcional à concentração, deve ser utilizada.

Os ensaios de absorção na região do UV-visível e NIR foram realizados utilizando um equipamento Perkin Elmer UV/VIS/NIR Spectrometer, modelo Lambda 1050, no Instituto de Química da UNESP, Campus Araraquara. As amostras foram introduzidas no equipamento na forma de monólito, com as faces planas e polidas. Foi realizada uma varredura de 200 a 2000nm, com passo de 280nm por minuto. Os espectros foram obtidos em absorbância, e posteriormente tratados

para a possível obtenção da transparência das amostras em coeficiente de absorção.

4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Foram realizadas caracterizações estruturais dos vidros obtidos em função da composição para identificar o efeito da incorporação de metais de transição na estrutura da rede vítrea. Essas investigações serão realizadas por espectroscopia FT-IR e Raman.

A espectroscopia por transformada de Fourier representa uma alternativa aos métodos clássicos de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho [30].

Pode ser empregado um interferômetro tipo Michelson, como o ilustrado na Figura 11. Entre as vantagens estão a abertura larga na entrada do sinal e a presença do espectro inteiro na saída [31].

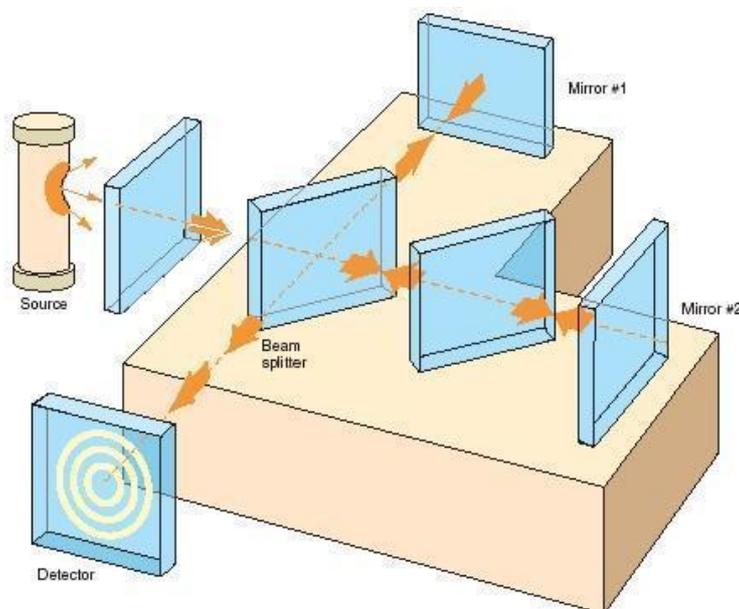


Figura 11 - Esquemas do Interferômetro de Michelson.
 Fonte: Laboratório avançado de física, Instituto de física de São Carlos
 (Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/InterMichel-1.htm>).

Assim, o espectrômetro por transformada de Fourier não é limitado, como os espectrômetros de prisma e de grade, pela presença de fendas estreitas que limitam

a irradiância e o intervalo de comprimentos de onda disponíveis. Além disto, a resolução alcançada com esta técnica é alta, limitada somente pela largura da janela da entrada (x_w) e pela região de comprimentos de onda em análise, segundo a expressão:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{x_w}{\lambda} \quad (6)$$

Em um interferômetro de Michelson, a distribuição de intensidades na saída (padrão de interferência) é dada pela expressão:

$$I = 2I_0(1 + \cos kx) \quad (7)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda. Como do ponto de vista espectroscópico haverá um intervalo contínuo de valores de k na fonte, o padrão de interferência pode ser interpretado como um grupo de intensidades $I(k)$ por unidade de k , resultando numa intensidade integrada sobre todos os números de onda [30].

O que é importante para aplicação da técnica é que, variando continuamente a posição do espelho móvel no interferômetro, o espectrograma é a transformada de Fourier do interferograma. Conseqüentemente, a detecção do interferograma como função da diferença de caminho óptico, em um ponto do eixo óptico do sistema, permite calcular a distribuição de intensidade espectral como função do número de onda.

Em princípio, uma limitação no uso da técnica FT-IR estaria no fato de que um interferograma verdadeiro é limitado dentro de um intervalo de amostragem (comprimento de onda por número de valores lidos). Este fato requer a definição do menor valor de comprimento de onda a ser lido sem erro. Porém, com o progresso em métodos de processamento de sinais, isto não representa mais um grande obstáculo, pois há algoritmos próprios que são capazes de minimizar essa limitação [30].

A espectroscopia no infravermelho foi realizada no Laboratório de Química da UNIFAL-MG, Campus Alfenas, com um aparelho operando entre 250cm^{-1} e 4000cm^{-1} . Foram pesadas 0,002 mg de amostras de amostras vítreas, que foram embutidas em 200mg de Csl.

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na espectroscopia Raman, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento, sendo que este último pode ser elástico ou inelástico. O espalhamento elástico de fótons pela matéria é conhecido por espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico, relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Vankata Raman, é chamado espalhamento Raman. No espalhamento inelástico de luz, a componente de campo elétrico do fóton espalhado perturba a nuvem eletrônica da molécula e pode ser interpretado como um processo de excitação do sistema para um estado “virtual” de energia [30].

Supondo que a molécula se encontre em algum estado vibracional, não necessariamente o fundamental, e absorva um fóton de energia $h\nu_i$ que a excita para um estado intermediário (ou virtual). Imediatamente ela realiza uma transição para um estado de energia mais alta que o estado inicial, emitindo (espalhando) um fóton de energia $h\nu_s$, de forma que $h\nu_s < h\nu_i$. Para conservar a energia, a diferença $h\nu_i - h\nu_s = h\nu_{cb}$ excita a molécula para um nível de energia vibracional mais alto. Se a molécula está inicialmente em um estado vibracional excitado (o que ocorre, por exemplo, se a amostra está aquecida), depois de absorver e emitir um fóton, ela pode decair para um estado de energia mais baixa. Neste caso $h\nu_s > h\nu_i$ significando que alguma energia vibracional da molécula foi convertida em energia do fóton espalhado, de tal maneira que $h\nu_s - h\nu_i = h\nu_{ba}$.

Nos dois casos, a diferença de energia entre os fótons espalhados e incidentes é chamada de deslocamento Raman e corresponde a diferenças de níveis de energia específicos da amostra em estudo. Dependendo se o sistema perde ou ganha energia de vibração (ou de rotação), a frequência do deslocamento Raman acontece acima e/ou abaixo da energia do fóton espalhado, em relação ao fóton incidente. As componentes deslocadas para baixo e para cima são respectivamente chamadas de Stokes e anti-Stokes e podem ser observadas na Figura 12.

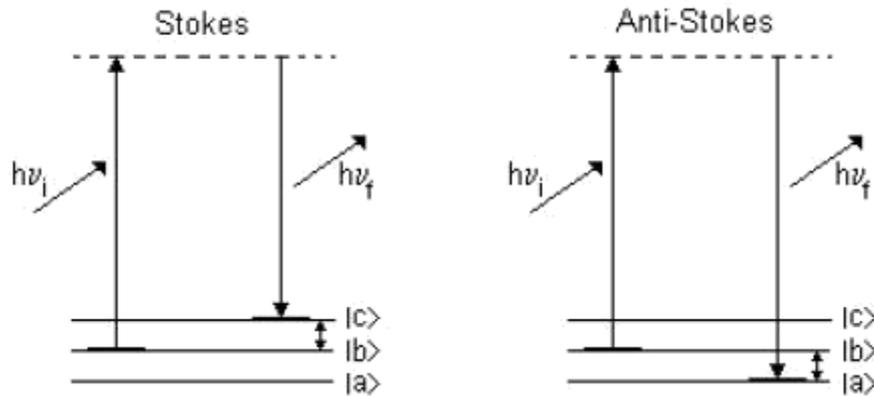


Figura 12- Esquema dos níveis de energia molecular nos processos de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes.

Fonte: ALCANTARA JR, 2002, p.5.

Um gráfico do número de fótons espalhados detectados (ou da intensidade de luz espalhada) versus o deslocamento Raman em torno de um comprimento de onda laser incidente, resulta no espectro Raman. Alternativamente, isto pode ser medido diretamente em função do comprimento de onda. A Figura 13 ilustra o espectro Raman de uma amostra de dissulfeto de carbono (CS_2) em uma fibra óptica oca, excitado por um laser de Nd:YAG em 532nm [30].

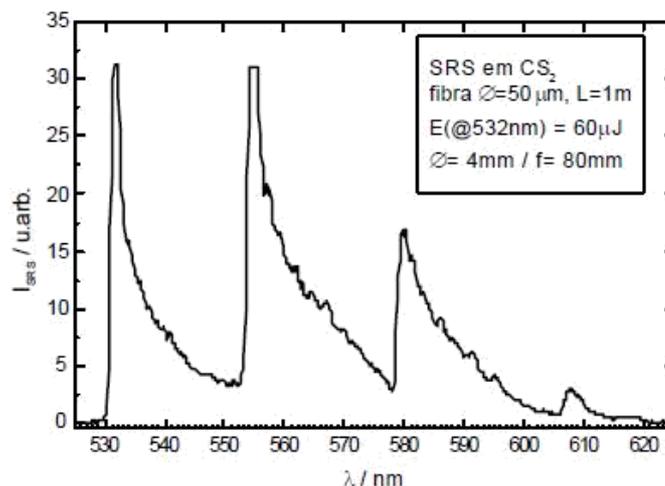


Figura 13- Espectro Raman mostrando a linha Rayleigh e três modos Raman anti-Stokes em CS_2 excitado a 532nm.

Fonte: ALCANTARA JR, 2002, p.5.

O alargamento lateral das linhas observado na Figura 13 é devido a um fenômeno óptico não linear, chamado como efeito Kerr óptico [32]. Há uma diferença importante entre os espectros Raman de gases e líquidos, daqueles obtidos com sólidos, particularmente cristais. Para gases e líquidos é significativa a noção dos níveis de energia vibracionais das moléculas individuais. Já os materiais cristalinos

se comportam como se toda a rede cristalina sofresse vibração produzindo um efeito macroscópico cujos modos são chamados de fônons.

A espectroscopia Raman foi realizada nas amostras vítreas maciças no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação da Dra. Silvia Santagneli, utilizando um equipamento LabRam Jobin-Yvon-Horiba operando com laser He-Ne em 632,8nm, na região de 100 a 1500 cm^{-1} , com um tempo de aquisição de 50 segundos.

5 SISTEMAS VÍTREOS ESTUDADOS

Neste capítulo foi descrita a preparação das amostras vítreas dos diferentes vítreos investigados neste trabalho. Através das amostras obtidas foi possível a discussão e a seleção dos sistemas vítreos mais promissores.

5.1 MÉTODO DE PREPARO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, todas as amostras foram produzidas através do método de resfriamento rápido, conhecido na literatura como “*melt-quenching*” [13].

De acordo com a massa de cada amostra vítrea a ser obtida, as proporções de cada um dos reagentes foi calculada através de cálculos estequiométricos. Os reagentes foram pesados e em seguida a mistura é homogeneizada em almofariz de ágata.

Os reagentes homogeneizados foram colocados em um cadinho, constituído de um material capaz de suportar longos períodos de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido. Em seguida o cadinho foi levado ao forno de resistência elétrica, para fusão. Em todos os vidros pesquisados foi utilizado o cadinho de platina. A escolha deste foi devido a este material ser inerte com o líquido e também resistir à altas temperaturas em que os vidros foram submetidos.

Ao término do processo de fusão, o líquido produzido é vertido em um molde, previamente aquecido ou não. Geralmente, os moldes são pré-aquecidos quando há necessidade da realização de um tratamento térmico da amostra. Nesses casos, o molde é previamente aquecido a uma temperatura próxima à da T_g , e após a amostra ser vertida no mesmo ele é levado novamente ao forno, para recozimento.

O recozimento é um processo de relaxação das tensões internas, que ocorrem durante o resfriamento do vidro. A temperatura de recozimento é realizada abaixo da T_g . Entretanto, alterações estruturais no vidro deverão ocorrer apenas quando este é tratado em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea.

As etapas do processo de fabricação de um vidro apresentam-se esquematizadas na Figura 14.



Figura 14- Etapas do processo de fabricação de um vidro.
Fonte: da autora.

Na primeira etapa deste trabalho, foram preparadas amostras vítreas nos sistemas $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Nesta etapa foi possível determinar para cada sistema em quais porcentagens molares foi possível a obtenção de amostras vítreas e, conseqüentemente, determinar o domínio vítreo.

5.2 SISTEMA $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$

Inicialmente, foram preparadas amostras no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. O Sb_2O_3 foi acrescentado ao sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ por permitir a obtenção de vidros mais transparentes. Os vidros fosfatos contendo WO_3 apresentam uma coloração azul escura, atribuída às transições d-d causadas pela presença de espécies reduzidas W^{5+} e W^{4+} , assim como às transições de polarons entre átomos oxidados e reduzidos. Ao ser adicionado ao sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, o óxido de antimônio reage com o oxigênio, sofrendo portanto uma oxidação: Sb_2O_5 . E os átomos de Sb^{5+} oxidam os átomos de W^{5+} para W^{6+} [14].

As amostras deste sistema sistemas foram preparadas a partir dos reagentes

comerciais, NaPO_3 (Riedel-de-Haen), WO_3 (Sigma-Aldrich, 99%) e Sb_2O_3 (Vetec, 99,5%), pesadas em uma balança analítica (SHIMADZU, modelo AY220) e fundidas em um forno elétrico (JUNG, modelo J200). Como foram utilizados reagentes comerciais, não há diferença no tamanho das cadeias.

As composições vítreas preparadas nesse sistema se encontram listadas na Tabela 1, e o domínio vítreo obtido para esse sistema pode ser observado na Figura 15.

Tabela 1- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Composição (% em mol)	Temperaturas (fusão e vertimento) e tempo de fusão
$66\text{NaPO}_3\text{-}30\text{WO}_3\text{-}4\text{Sb}_2\text{O}_3$	1100°C, 1000°C, 1h
$56\text{NaPO}_3\text{-}40\text{WO}_3\text{-}4\text{Sb}_2\text{O}_3$	1100°C, 1000°C, 1h
$46\text{NaPO}_3\text{-}50\text{WO}_3\text{-}4\text{Sb}_2\text{O}_3$	1100°C, 1000°C, 1h
$36\text{NaPO}_3\text{-}60\text{WO}_3\text{-}4\text{Sb}_2\text{O}_3$	1100°C, 1000°C, 1h

Fonte: da autora.

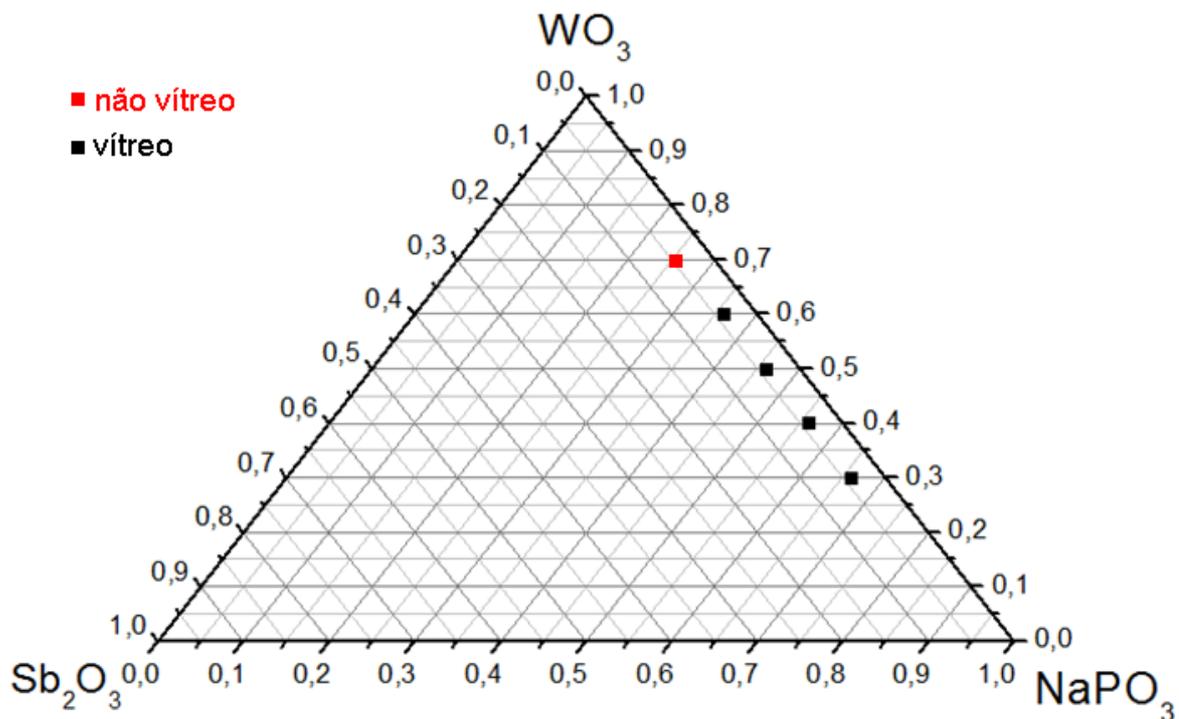


Figura 15- Domínio vítreo das composições do sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, contendo de 30% a 60% em mol de WO_3 .

Fonte: da autora.

Como já mencionado, o óxido de tungstênio é conhecido por formar vidros com o NaPO_3 em uma vasta gama de composições, e por melhorar a resistência química contra a umidade atmosférica. Porém, sua adição ocasiona um aumento da T_g . Dessa forma, a menor temperatura que possibilitou a fusão dessas composições foi a de 1100°C .

Os reagentes foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata, e as amostras foram preparadas calculando-se as porcentagens em mol (mol%) dos reagentes de modo a se obter uma massa final de 5g de vidro. Os vidros foram fundidos em cadinho de platina, em uma temperatura de 1100°C durante uma hora, e vertidos à uma temperatura de 1000°C em um molde pré-aquecido à 380°C . A diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de vertimento se deve ao fato de que o vidro se encontrava muito viscoso à 1000°C , sendo fundido à 1100°C para se obter uma maior homogeneização. Posteriormente, visando diminuir o choque térmico entre o vidro e a temperatura ambiente, a amostra foi vertida na menor temperatura possível, no caso desse sistema, 1000°C .

O cadinho de platina foi utilizado por ser bastante inerte em relação aos reagentes durante as elevadas temperaturas de fusão. Como o recozimento proporciona a eliminação de possíveis tensões residuais, o vidro foi recozido à 380°C por 4 horas, e resfriado lentamente até que o forno, através da inércia, atingisse a temperatura ambiente. As condições de tratamento térmico das duas séries contendo NaPO_3 foram determinadas com base em trabalhos sobre essa mesma composição, reportados anteriormente [14].

Os vidros obtidos no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ apresentaram relativa transparência e a coloração amarelada, sendo que esta escurece à medida que a concentração de óxido de tungstênio aumenta, conforme pode ser observado na Figura 16.

A amostra contendo 70% mol de WO_3 se mostrou cristalina, a mesma é retratada na Figura 17. Esse comportamento já era esperado, pois estudos anteriores reportaram a cristalização para amostras com uma porcentagem molar superior a 60% de WO_3 [14].

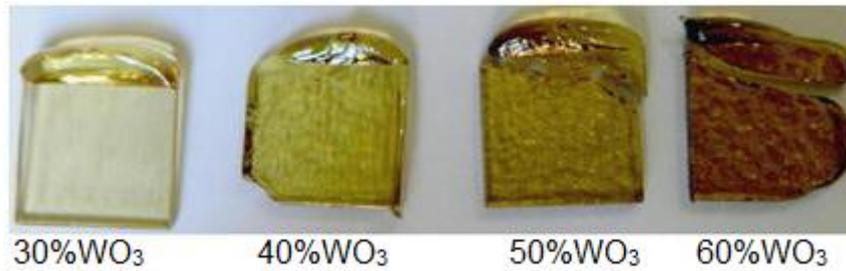


Figura 16- Amostras obtidas nos sistemas NaPO₃-WO₃-Sb₂O₃, contendo de 30% a 60% em mol de WO₃.

Fonte: da autora.



Figura 17- Amostra cristalina de composição molar 26NaPO₃-70WO₃-4Sb₂O₃.

Fonte: da autora.

5.3 SISTEMA NaPO₃-Nb₂O₅

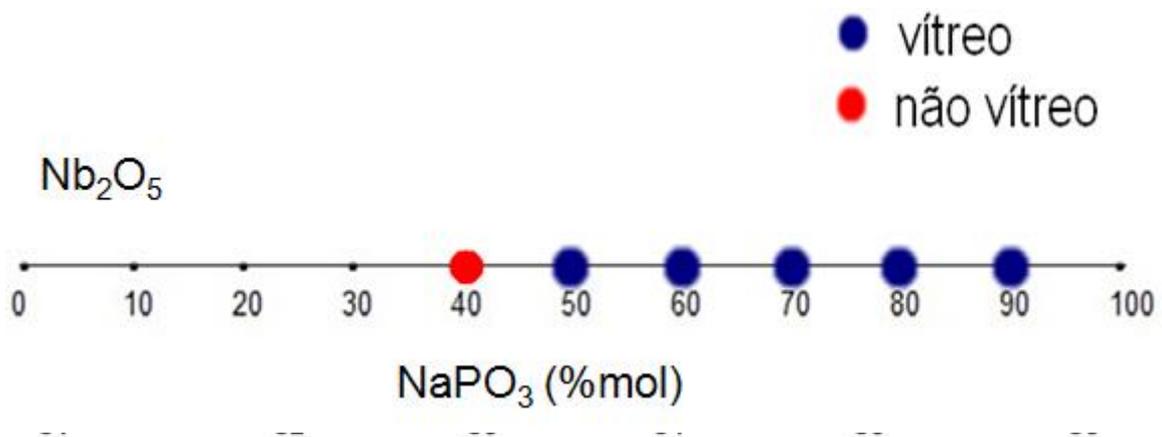
O segundo sistema vítreo estudado neste trabalho acadêmico foi o NaPO₃-Nb₂O₅. As composições molares e as temperaturas fusão e de vertimento, encontram-se descritas na Tabela 2. Para essas amostras obtidas foram utilizados os reagentes NaPO₃ (Riedel-de-Haen) e Nb₂O₅ (Sigma-Aldrich, 99,8%).

Como já mencionado, vidros contendo óxido de nióbio são interessantes devido à seus altos índices de refração linear e não-linear, cujo fenômeno é atribuído ao vazio do orbital d de transição do metal. Conforme houve um aumento do teor de óxido de nióbio, foi notado o aumento da temperatura de fusão dos vidros. A maior porcentagem molar de óxido de nióbio capaz de ser incorporado foi de 50% mol, como descrito no domínio vítreo da série, ilustrado na Figura 18.

Tabela 2- Condições de preparo das amostras vítreas do sistema $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Composição (%molar)	Temperatura e Tempo de fusão
90 NaPO_3 -10 Nb_2O_5	1100°C, 1h
80 NaPO_3 -20 Nb_2O_5	1100°C, 1h
70 NaPO_3 -30 Nb_2O_5	1100°C, 1h
65 NaPO_3 -35 Nb_2O_5	1150°C, 1h
60 NaPO_3 -40 Nb_2O_5	1150°C, 1h
50 NaPO_3 -50 Nb_2O_5	1250°C, 1h

Fonte: da autora

Figura 18- Domínio vítreo do sistema binário $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Fonte: da autora.

O aumento na porcentagem molar óxido de nióbio também ocasionou um aumento na viscosidade do fundido, e, conseqüentemente houve uma maior dificuldade para verter os vidros. Também foram exigidas maiores temperaturas para fundir os mesmos, conforme a concentração molar de óxido de nióbio crescia. Fotos das amostras vítreas podem ser observadas na Figura 19. Essas amostras foram submetidas à um recozimento, nas mesmas condições que as amostras do primeiro sistema.

Também foi preparada uma amostra contendo 60% em mol de Nb_2O_5 , mas a mesma se mostrou cristalina, conforme pode ser observado na Figura 20.

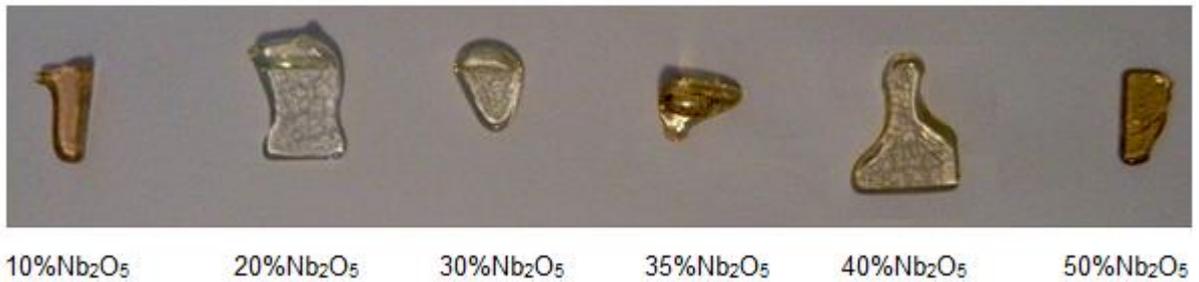


Figura 19- Amostras obtidas nos sistemas $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, contendo de 10% a 50% mol de Nb_2O_5 .
Fonte: da autora.



$40\text{NaPO}_3\text{-}60\text{Nb}_2\text{O}_5$

Figura 20- Foto da amostra cristalina de composição molar $40\text{NaPO}_3\text{-}60\text{Nb}_2\text{O}_5$.
Fonte: da autora.

5.4 SISTEMA $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Após a determinação dos domínios vítreos das composições à base de fosfato de sódio, foram iniciadas as pesquisas dos possíveis domínios vítreos com fosfato de potássio. Como essas composições são inéditas na literatura, foram testadas composições do domínio vítreo completo, e, inicialmente, não foi realizado nenhum recozimento após obtenção dos vidros, visto que a temperatura de transição vítrea ainda não havia sido determinada.

Os primeiros testes foram feitos no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. As condições de obtenção dos vidros estão descritas na Tabela 3.

O KPO_3 utilizado nas amostras foi obtido a partir da decomposição do KH_2PO_4 comercial (Synth, 99%), que em altas temperaturas de decompõe em KPO_3 e H_2O .

Tabela 3- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Composição (% molar)	Temperatura e Tempo de fusão	Aspecto visual
90 KPO_3 -10 Nb_2O_5	900°C, 30 minutos	vítreo
80 KPO_3 -20 Nb_2O_5	1000°C, 30 minutos	vítreo
70 KPO_3 -30 Nb_2O_5	1100°C, 30 minutos	vítreo
60 KPO_3 -40 Nb_2O_5	1150°C, 30 minutos	vítreo
50 KPO_3 -50 Nb_2O_5	1200°C, 30 minutos	vítreo
40 KPO_3 -60 Nb_2O_5	1400°C, 30 minutos	cristal

Fonte: da autora

Considerando apenas o aspecto visual, foram obtidas amostras vítreas até uma porcentagem molar de 50% de Nb_2O_5 . Foi realizada uma tentativa de se obter vidro no sistema 40 KPO_3 -60 Nb_2O_5 , mas ao ser vertida, a composição cristalizou. O domínio vítreo obtido para esse sistema é apresentado na Figura 21.

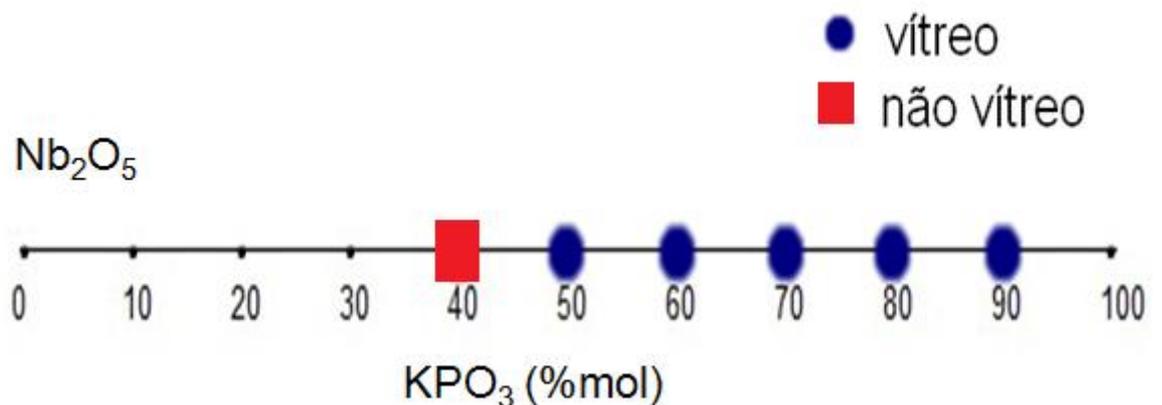


Figura 21- Domínio vítreo do sistema binário $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Fonte: da autora.

As amostras apresentaram a coloração amarelada, se tornando mais escuras à medida que o teor de Nb_2O_5 aumentou, como pode ser observado na foto das amostras que se encontram na Figura 22. Esse aumento de Nb_2O_5 também acarretou um aumento da temperatura de fusão, possivelmente devido ao fortalecimento do caráter tridimensional da rede vítrea.

A amostra contendo 60% mol de Nb_2O_5 , cristalizou após o vertimento, e pode ser observada na Figura 23.



Figura 22- Amostras obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, contendo de 10% a 50% em mol de Nb_2O_5 .
Fonte: da autora.



$40\text{KPO}_3\text{-}60\text{Nb}_2\text{O}_5$

Figura- 23 Amostra cristalina de composição molar $40\text{KPO}_3\text{-}60\text{Nb}_2\text{O}_5$.
Fonte: da autora.

5.5 SISTEMA $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$

Em seguida, foi estudado o sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$. Baseado apenas no aspecto visual, notou-se que para esse sistema foram obtidos vidros com um teor máximo de 70% mol WO_3 , como determinado em seu domínio vítreo, ilustrado na Figura 24.

A Tabela 4 apresenta as condições de preparo das amostras. Essas condições, de tempo e temperatura, proporcionaram uma boa homogeneização do vidro, assim como uma viscosidade que permite a realização adequada do processo de vertimento. Como pode ser observado na mesma tabela, as amostras foram obtidas em temperaturas mais baixas em comparação com o sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Tabela 4- Condições de preparo das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$.

Composição (% molar)	Temperatura e tempo de fusão	Aspecto Visual
90 KPO_3 -10 WO_3	900°C, 30 minutos	vítreo
80 KPO_3 -20 WO_3	900°C, 30 minutos	vítreo
70 KPO_3 -30 WO_3	900°C, 30 minutos	vítreo
60 KPO_3 -40 WO_3	900°C, 30 minutos	vítreo
50 KPO_3 -50 WO_3	900°C, 30 minutos	vítreo
40 KPO_3 -60 WO_3	1000°C, 30 minutos	vítreo
30 KPO_3 -70 WO_3	1150°C, 30 minutos	vítreo
20 KPO_3 -80 WO_3	1250°C, 30 minutos	crystal

Fonte: da autora

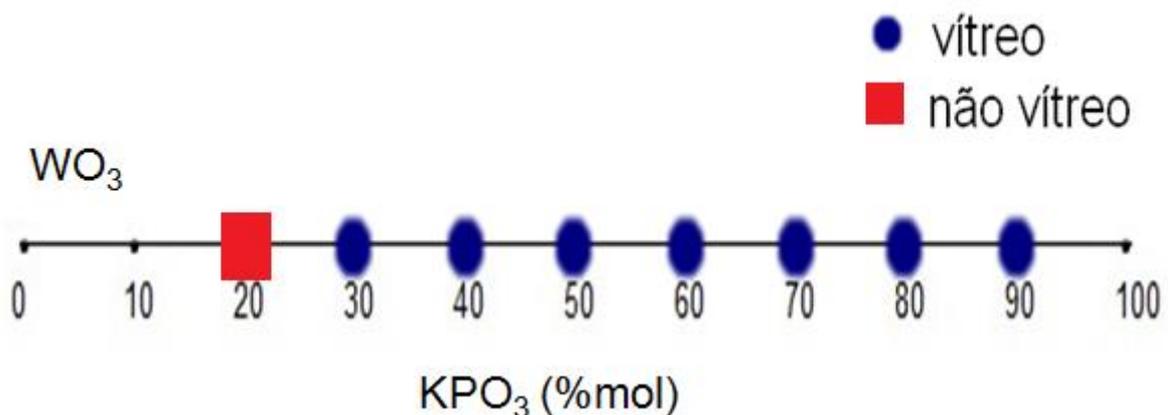


Figura 24- Domínio vítreo do sistema binário $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$.
Fonte: da autora.

As amostras com menor teor de WO_3 apresentam uma maior transparência, e com o aumento do teor de WO_3 as amostras passam a apresentar uma coloração azul cada vez mais intensa, como mostrado na Figura 25.

Essa intensificação da cor azul pode ser atribuída à redução parcial dos íons $\text{W}^{6+}(\text{d}^0)$ para W^{5+} e/ou W^{4+} (d^1 e d^2 , respectivamente). Essa redução do tungstênio no banho líquido pode ser relacionada à possível perda de oxigênio do banho com aumento da temperatura.

Observou-se também que, com o passar do tempo, a amostra 90 KPO_3 -10 WO_3 , que inicialmente se mostrava vítrea, passou a apresentar o aspecto cristalino. Possivelmente, isso acontece devido à alta concentração molar de KPO_3 ,

que é altamente higroscópico. Essa possibilidade pode ser comprovada realizando a difração de raios x na amostra, pode-se tentar relacionar a fase identificada com fases presentes no KPO_3 cristalino.

A amostra obtida contendo 80% mol de WO_3 cristalizou, como pode ser observado na Figura 26.

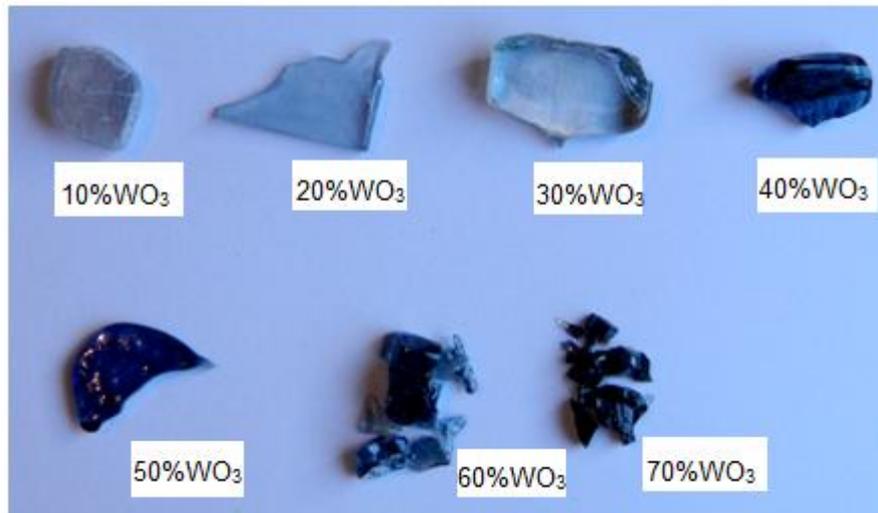


Figura 25- Amostras obtidas no sistema vítreo KPO_3 - WO_3 , contendo de 10% a 70% em mol de WO_3 .
Fonte: da autora.



20KPO_3 - 80WO_3

Figura 26- Amostra cristalina de composição molar 20KPO_3 - 80WO_3 .
Fonte: da autora.

Pode-se comparar os sistemas vítreos contendo os dois diferentes fosfatos obtidos aqui neste trabalho. O sistema que apresentou o KPO_3 como formador vítreo em relação ao sistema que apresentou o NaPO_3 , observou-se que neste foi possível obter vidros à base de KPO_3 em domínios mais extensos. E ainda levando-se em consideração que esses são sistemas vítreos inéditos na literatura, optou-se por concentrar os próximos estudos nessas composições vítreas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos e discutidos os resultados obtidos para os sistemas vítreos $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ com base na realização de caracterizações ópticas, térmicas e estruturais.

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA VÍTREO $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Neste capítulo encontra-se a discussão e apresentação dos resultados obtidos para o sistema vítreo $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ com base nas técnicas de caracterizações: ópticas, térmicas e estruturais.

6.1.1 Estabilidade térmica

No sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, foi realizado o DSC das amostras vítreas contendo de 10% a 50% mol de Nb_2O_5 . As curvas de DSC obtidas podem ser observadas na Figura 27, onde se encontram em destaque as temperaturas de transição vítreas para cada amostra.

Foram identificadas temperaturas de transição vítreas relativamente altas, sendo que para a composição vítrea $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ a mesma chegou a 739°C . A relação entre a temperatura de transição vítrea e a concentração molar de Nb_2O_5 das amostras fica evidenciada na Figura 28.

Através das curvas DSC foi possível a determinação das temperaturas características. Também foi possível determinar o parâmetro de estabilidade térmica do sistema, que pode ser observada na Tabela 5. Isto foi realizado comparando-se as temperaturas T_g e T_x obtidas para cada amostra. A estabilidade térmica frente à cristalização é a diferença entre a temperatura de início de cristalização e a temperatura de transição vítrea ($T_x\text{-}T_g$). Ambas as temperaturas foram determinadas nas curvas DSC utilizando o método das tangentes.

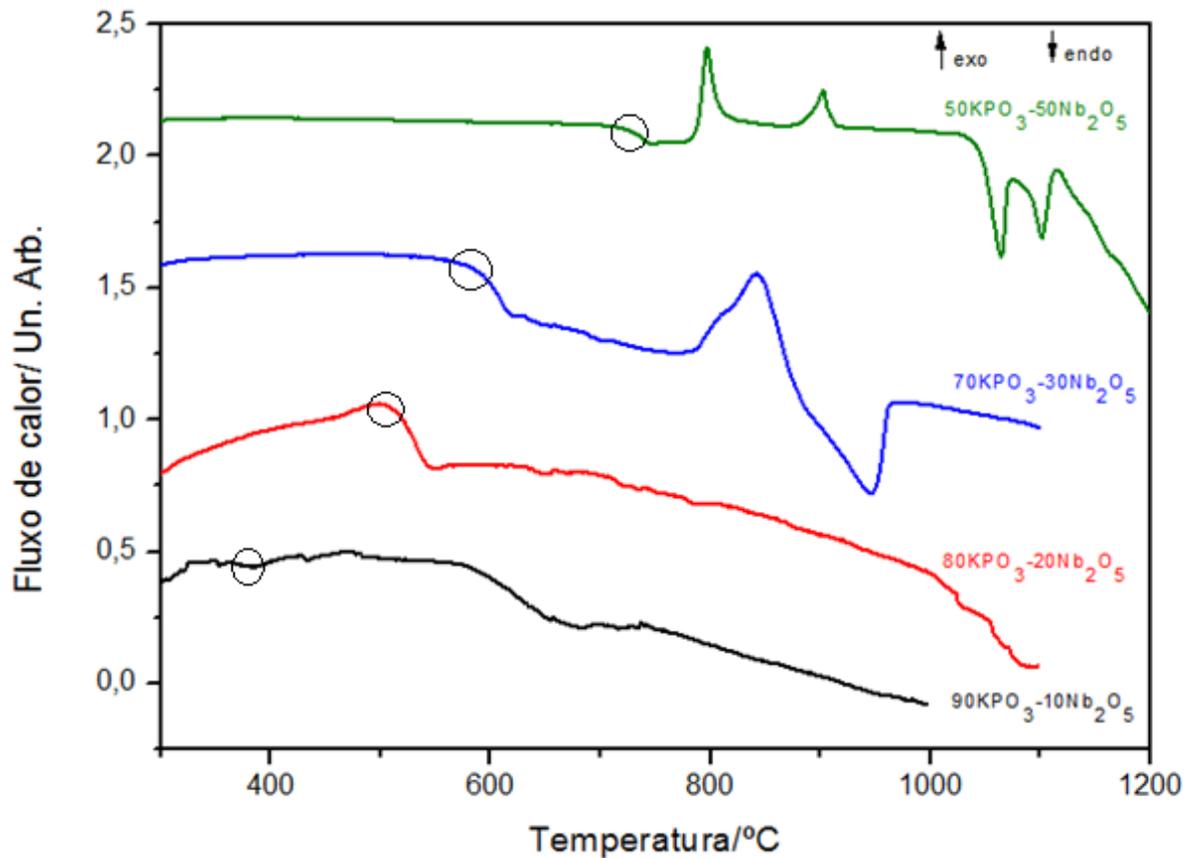


Figura 27- Curvas DSC do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, contendo de 10% a 50% em mol de Nb_2O_5 , onde são destacadas as temperaturas de transição vítrea.
Fonte: da autora.

A composição com 10% mol de Nb_2O_5 apresentou uma elevada estabilidade térmica frente à cristalização, e conforme aumentou-se a porcentagem de Nb_2O_5 das amostras, notou-se que a estabilidade térmica diminuiu, apresentando valores relativamente baixos para os sistemas mais ricos em Nb_2O_5 .

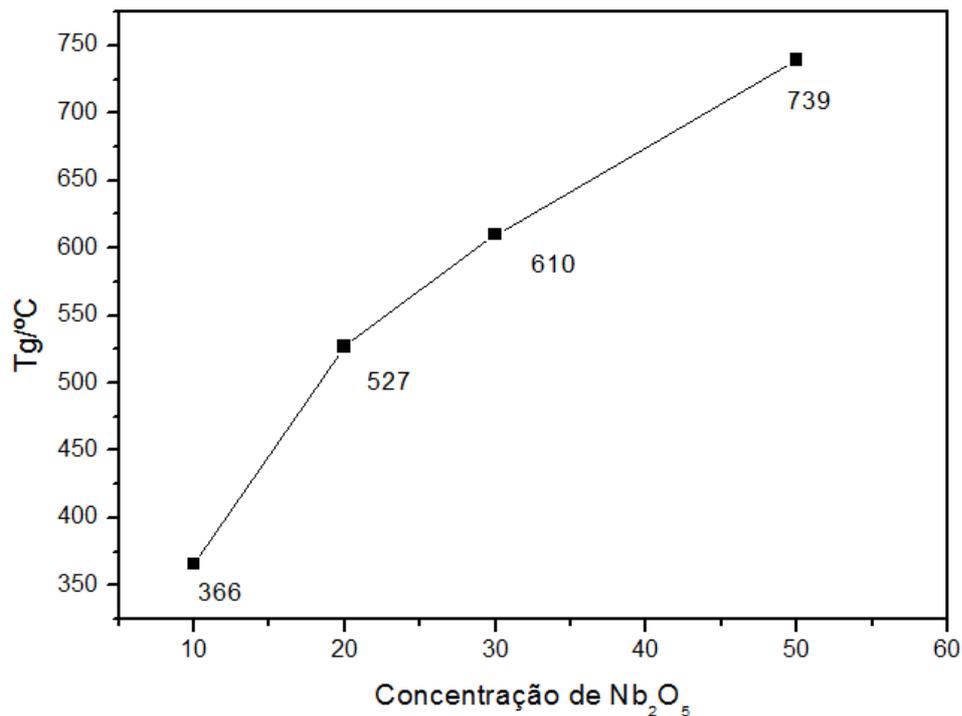


Figura 28- Relação entre a concentração molar de Nb₂O₅ e a temperatura de transição vítrea das amostras vítreas do sistema KPO₃- Nb₂O₅.

Fonte: da autora.

Tabela 5- Temperaturas características e estabilidade térmica das amostras vítreas obtidas no sistema KPO₃- Nb₂O₅.

Composição	T _g (°C)	T _x (°C)	T _x -T _g (°C)
90KPO ₃ - 10Nb ₂ O ₅	366	550	184
80KPO ₃ - 20Nb ₂ O ₅	527	672	145
70KPO ₃ - 30Nb ₂ O ₅	610	700	90
50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	739	790	51

Fonte: da autora.

Com base nos resultados obtidos através da análise térmica, as amostras do sistema KPO₃-Nb₂O₅ foram reproduzidas novamente. As novas amostras foram submetidas a um processo de recozimento, cuja temperatura foi determinada com base nas análises DSC. As condições de preparo foram descritas na Tabela 6, e as amostras produzidas podem ser observadas na Figura 29.

O recozimento foi realizado com o objetivo de eliminar eventuais tensões residuais do vidro. Dessa maneira, as amostras vítreas puderam ser posteriormente

submetidas à técnicas de caracterização que exigem uma superfície plana e bem polida, como a espectroscopia na região do UV-VIS-NIR. Com a realização desse tratamento térmico a probabilidade de que o vidro se quebre, durante o polimento, por exemplo, é drasticamente reduzida. Após o recozimento, as amostras foram polidas com lixas de tamanho de grão 400, 600 e 1200 e álcool.

Como o recozimento foi feito em temperaturas ligeiramente menores que a T_g , e esse sistema apresenta temperaturas características relativamente altas, o molde de aço inox utilizado no recozimento não suportaria essas altas temperaturas próximas à T_g . Por isso, estabeleceu-se 500°C como temperatura limite para o recozimento, de forma que as amostras com T_g superior à essa temperatura tiveram o tempo de tratamento dobrado, a fim de compensar essa diferença entre temperatura de recozimento e T_g .

A cada uma das amostras foi acrescentado 0,1% de Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%), para proporcionar aos vidros propriedades luminescentes. O objetivo desta dopagem é realizar no futuro medidas espectroscópicas destes vidros. Dopar os vidros com uma terra rara, como o Európio, possibilita a estimativa de parâmetros como a taxa de emissão não radioativa e o tempo de vida radioativo, que podem ser obtidos a partir dos espectros de fluorescência, com base na luminescência do Európio. O Eu^{3+} apresenta bandas de emissão características no visível que são altamente dependentes do ambiente químico do íon trivalente do material. Dessa forma, ele pode ser utilizado como sonda estrutural para obter informações da rede vítrea dos materiais estudados [33]. Essas estimativas são importantes na busca pelo entendimento das propriedades ópticas desses materiais, e a identificação dos processos ópticos proporciona o direcionamento desses materiais à novas aplicações, como sensores e dispositivos ópticos.

Tabela 6- Condições de preparo das amostras vítreas termicamente tratadas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

Composição (% molar)	Temperatura de Fusão	Temperatura de tratamento térmico	Tempo de tratamento térmico
89,9 $\text{KPO}_3\text{-10Nb}_2\text{O}_5\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$	900°C	340°C	4h
79,9 $\text{KPO}_3\text{-20Nb}_2\text{O}_5\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$	1000°C	500°C	8h
69,9 $\text{KPO}_3\text{-30Nb}_2\text{O}_5\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$	1110°C	500°C	8h
59,9 $\text{KPO}_3\text{-40Nb}_2\text{O}_5\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$	1150°C	500°C	8h
49,9 $\text{KPO}_3\text{-50Nb}_2\text{O}_5\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$	1200°C	500°C	8h

Fonte: da autora.

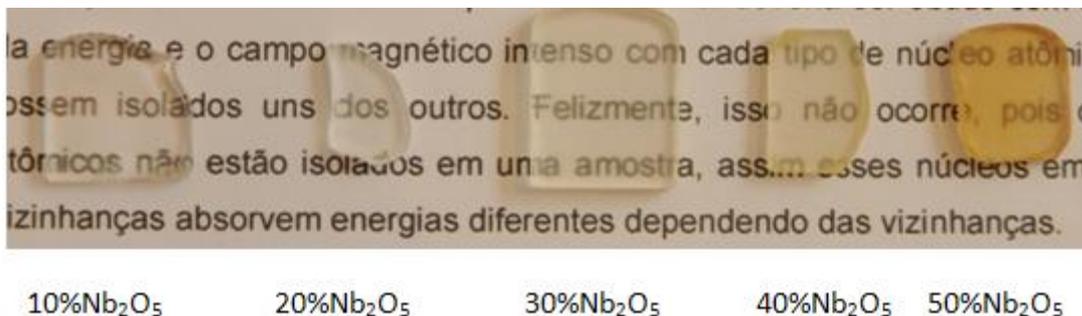


Figura 29- Amostras vítreas termicamente tratadas do sistema $(100-x)\text{KPO}_3\text{-xNb}_2\text{O}_5\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$ com uma porcentagem molar de x variando de 10% a 50%

Fonte: da autora.

6.1.2 Estudos de cristalização

As amostras mais ricas em metais de transição, $60\text{KPO}_3\text{-40Nb}_2\text{O}_5$ e $50\text{KPO}_3\text{-50Nb}_2\text{O}_5$, foram caracterizadas por difração de raios X a fim de se obter a confirmação do caráter vítreo.

A análise dos difratogramas, ilustrados na Figura 30, comprovou o caráter amorfo de ambas as amostras, visto que elas apresentam o halo característico de materiais vítreos. Pode-se, portanto, dizer que as amostras obtidas são vítreas, e também pode-se considerar que as amostras com menor concentração de Nb_2O_5 também apresentam caráter amorfo.

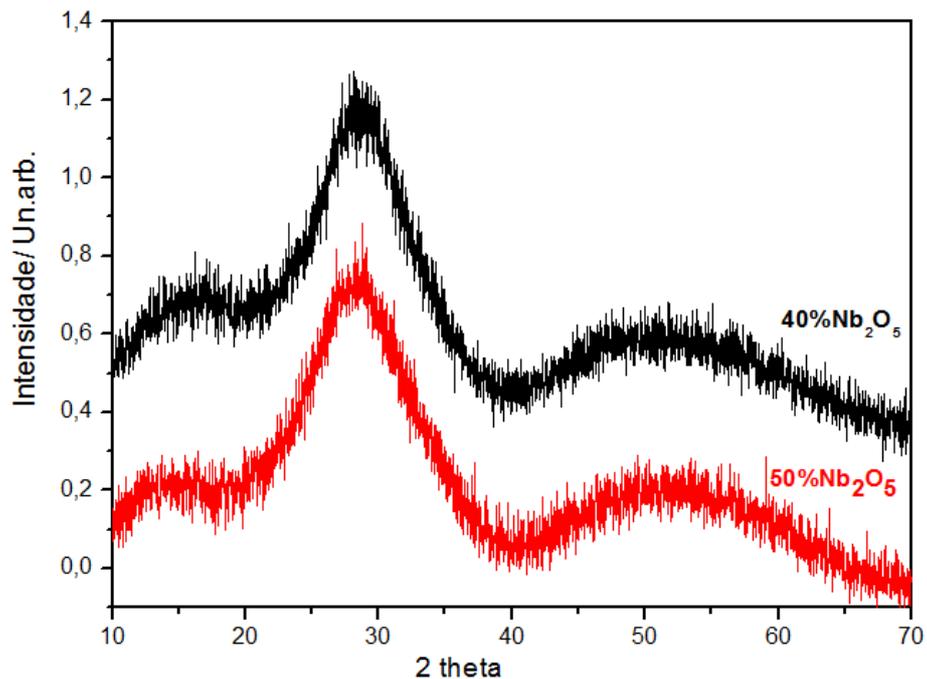


Figura 30- Difratoograma de raios x das amostras vítreas de composições molares $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, exibindo halos característicos de amostras vítreas.

Fonte: da autora.

Amostras do sistema $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram submetidas a tratamento térmico, em diferentes condições, a fim de determinar as fases cristalinas. Essa composição foi escolhida por apresentar uma maior tendência à cristalização em relação às outras amostras do mesmo sistema vítreo. Pois como vimos, para este sistema vítreo esta apresenta menor parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização.

Foram utilizadas duas amostras. A primeira foi tratada por 5 minutos, em uma temperatura de 800°C . A segunda foi tratada por uma hora, na temperatura de 900°C . Foram utilizados diferentes tempos de tratamento térmico com o objetivo de permitir a identificação de diferentes fases cristalinas nas amostras. As temperaturas foram determinadas com base na análise do DSC das amostras. Ambas as temperaturas foram escolhidas por estarem próximas das temperaturas nas quais estão presentes os picos de cristalização, conforme pode ser visto na primeira curva DSC da figura 28.

Foi obtido o difratograma de raios X das amostras termicamente tratadas no sistema $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$. Com base no difratograma obtido, exibido na Figura 31, através da relação com o difratogramas de componentes das amostras em sua forma cristalina, foi realizada a identificação de possíveis fases cristalizadas. Ambas

as amostras apresentaram o aspecto cristalino após o tratamento, como pode ser observado na Figura 32.

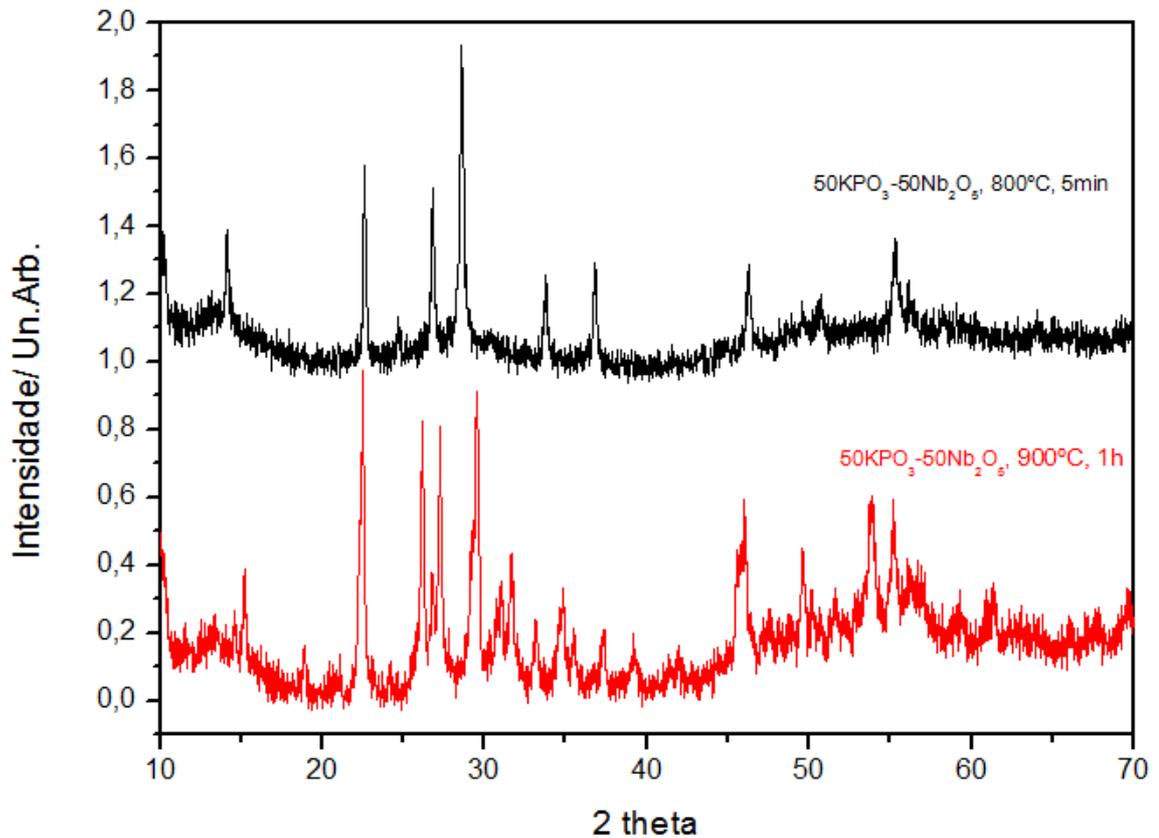


Figura 31- Difratoograma da amostra de composição molar $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$ submetida a tratamento térmico sob diferentes condições de tempo e temperatura.

Fonte: da autora.



800°C- 5min

900°C- 1 hora

Figura 32- Aspecto visual cristalino da amostra $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$ submetida a tratamento térmico sob diferentes condições de tempo e temperatura.

Fonte: da autora.

Para a amostra tratada a 800°C, durante 5 minutos, foi possível estabelecer uma relação com o difratograma do óxido de nióbio (Nb_2O_5) em sua forma hexagonal. Os respectivos difratogramas sobrepostos podem ser observados na Figura 33. Este tratamento térmico foi realizado no início do primeiro pico de cristalização da curva DSC para essa composição vítrea, visível na figura 28. Pode-

se dizer que houve a cristalização de somente uma fase cristalina, e que a fase vítrea não foi totalmente cristalizada, levando-nos a crer que com esse tempo e temperatura de tratamento térmico foi possível a obtenção de uma vitrocerâmica, onde a fase cristalina obtida foi o óxido de nióbio e a fase vítrea continuou composta de óxido de nióbio e KPO_3 .

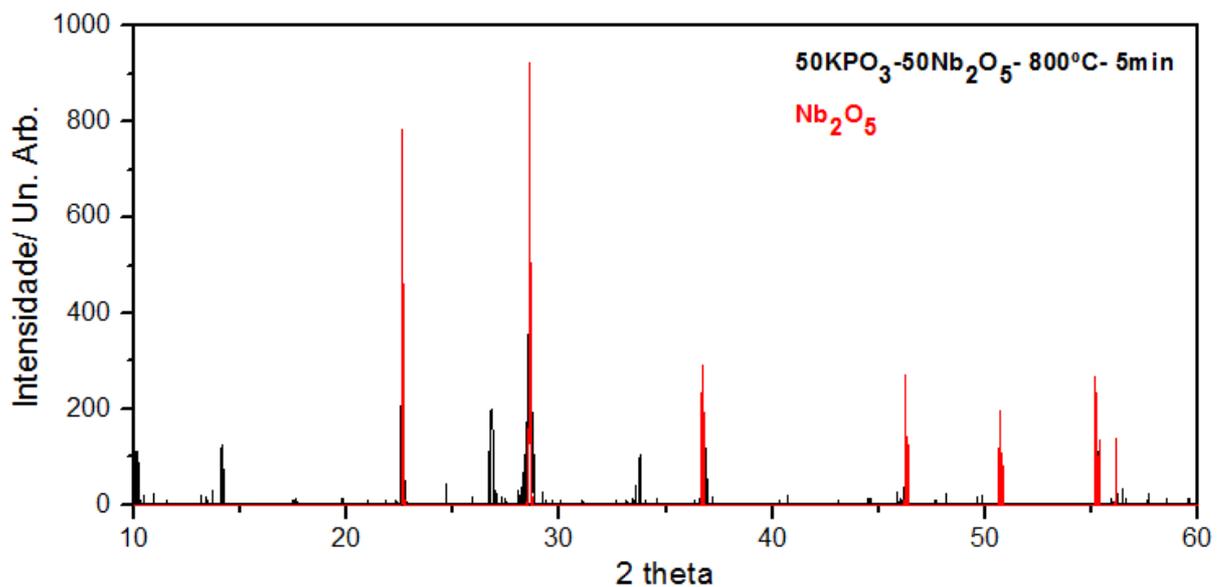


Figura 33 - Difratoograma da amostra de composição molar 50KPO_3 - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, tratada a 800°C por 5 minutos, sobreposto ao difratoograma do Nb_2O_5 em sua forma hexagonal.

Fonte: da autora.

O estabelecimento de uma relação entre a fase cristalina da amostra tratada e o óxido de nióbio é um resultado muito positivo, pois é ele que confere ao vidro as propriedades ópticas peculiares, se tornando então a fase de interesse. A cristalização dessa fase de interesse pode proporcionar a obtenção de vitrocerâmicas com propriedades superiores às das amostras vítreas originais.

A amostra tratada a 900°C , durante uma hora, também teve seu difratoograma analisado. O tratamento térmico foi realizado no início do segundo pico de cristalização da curva DSC para essa composição vítrea, como pode ser observado na Figura 28. Dentre as possíveis relações que se pode estabelecer entre as fases da amostra e fases de possíveis componentes, a relação mais evidenciada foi a estabelecida com o fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$). Tal relação é melhor observada através da sobreposição dos respectivos difratoogramas, como observado na Figura 34.

Podemos propor que essas condições de tratamento térmico possibilitaram cristalização de toda a parte vítrea.

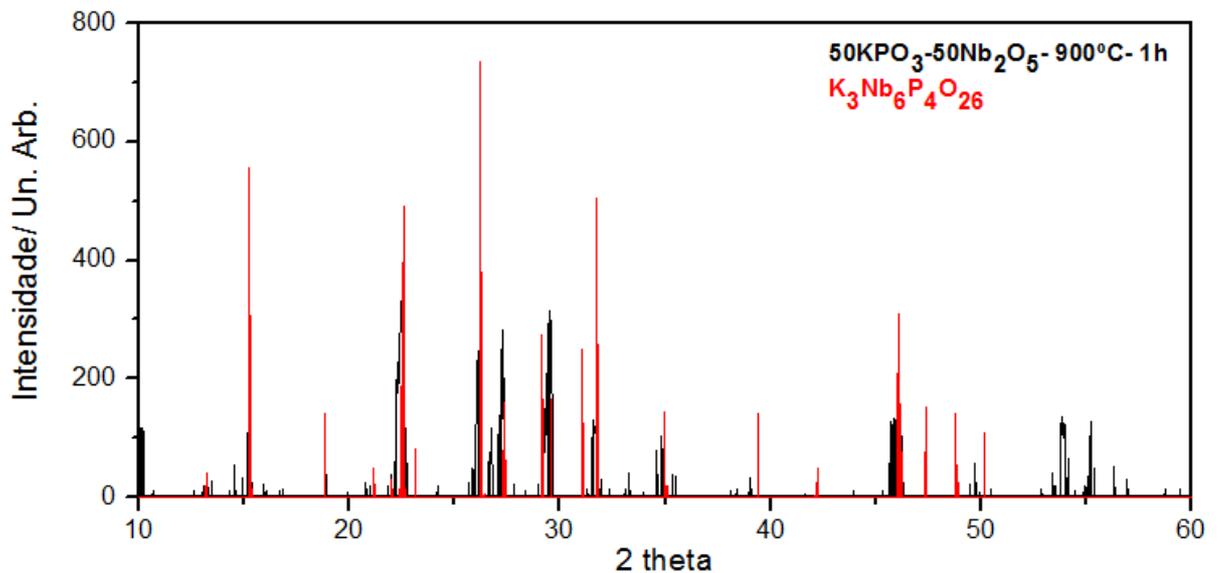


Figura 34- Difratoograma da amostra de composição molar 50KPO₃-50Nb₂O₅, tratada a 900°C por uma hora, sobreposto ao difratoograma do fosfato de potássio-nióbio (K₃Nb₆P₄O₂₆).
Fonte: da autora.

6.1.3 Caracterização estrutural

No espectro FT-IR das composições, que pode ser observado na Figura 35, foi possível notar uma banda próxima a 625cm⁻¹ nos vidros do sistema KPO₃-Nb₂O₅. Essa banda pode ser, em um primeiro momento, associada ao estiramento das vibrações Nb-O-Nb [34].

As bandas presentes em ~540 cm⁻¹ nas amostras do mesmo sistema, sugerem uma relação com a deformação de unidades PO₄, cuja intensidade, em relação às outras bandas, diminui conforme decresce a concentração de KPO₃. Isso também acontece na banda presente na região de 930cm⁻¹, possivelmente referente ao estiramento assimétrico das vibrações das ligações P-O-P [25].

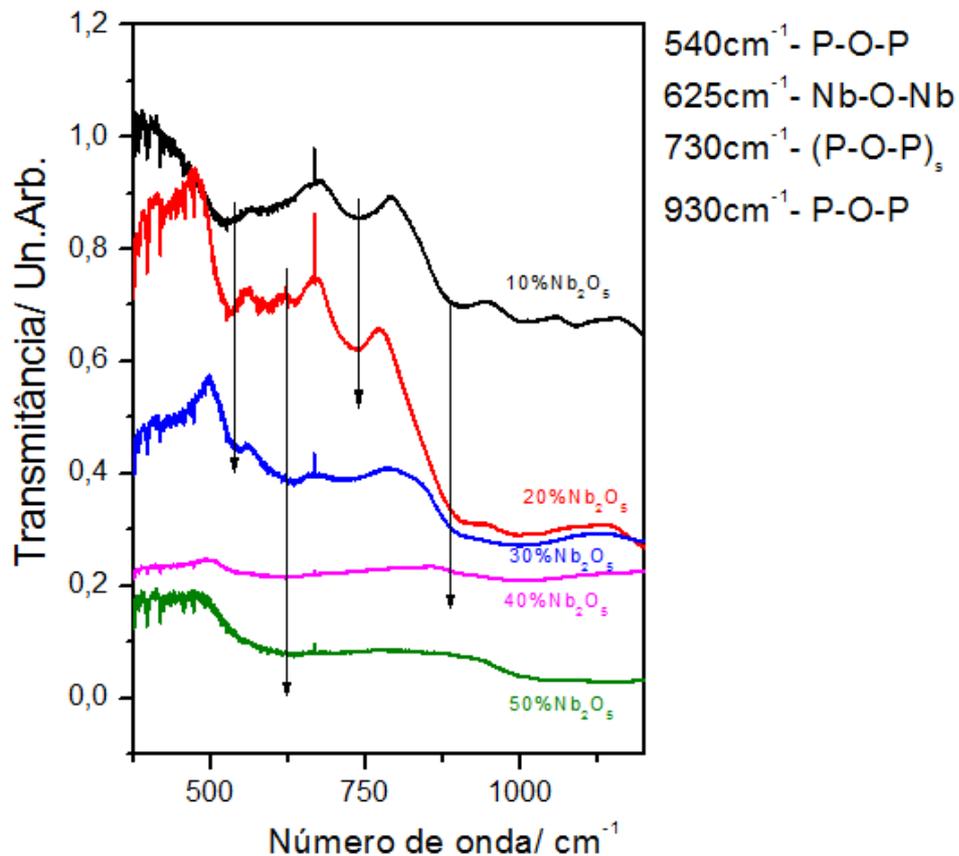


Figura 35- Espectro FT-IR das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, onde a porcentagem molar de Nb_2O_5 varia de 10% a 50% em mol.
 Fonte: da autora.

Também foi realizada a Espectroscopia Raman, cujos espectros se encontram na Figura 36. A Tabela 7 sintetiza os modos vibracionais atribuídos ao sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, para os espectros FT-IR e Raman. Para a atribuição, foram utilizados como referência os sistemas $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaPO}_3$ [37], [24].

Na amostra mais concentrada em Nb_2O_5 , a $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$, nota-se uma banda na região de 250cm^{-1} . Para menores concentrações de Nb_2O_5 , essa banda vai se deslocando para a direita, podendo ser atribuída a formação de ligações Nb-O, que surgem devido a introdução do nióbio. Pode-se atribuir-se essas ligações ao modo de deformação acoplada O-P-O+O-Nb-O [24].

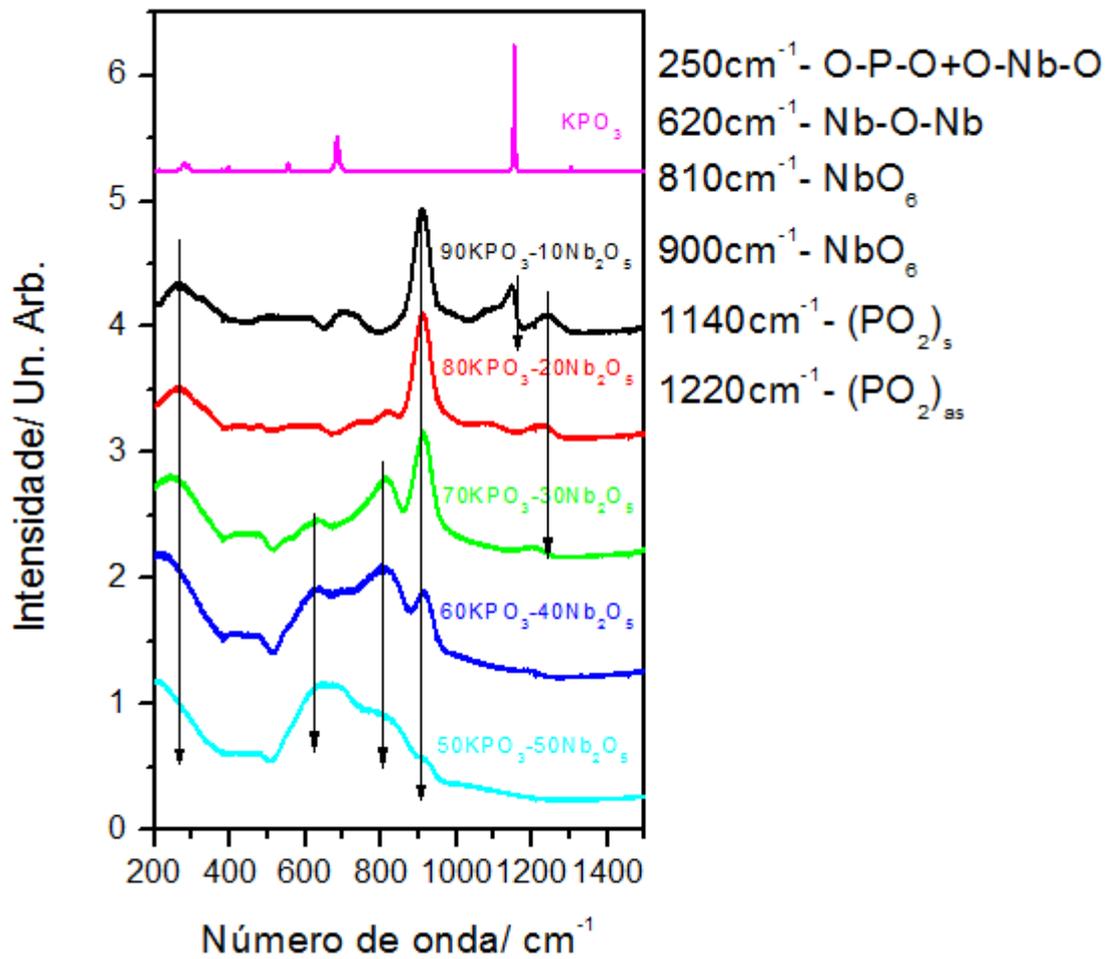


Figura 36- Espectros Raman das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.
Fonte: da autora.

Tabela 7 - Modos vibracionais atribuídos ao sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Para a atribuição, foram utilizados como referência os sistemas $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaPO}_3$ [37], [24].

$\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaPO}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaPO}_3$	Atribuição $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ FT-IR	Atribuição $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Raman	Modo vibracional
FT-IR	Raman	FT-IR	Raman			
517 cm^{-1}	282 cm^{-1}				250 cm^{-1}	O-P-O+O-Nb-O
480-530 cm^{-1}				540 cm^{-1}		P-O-P
725-775 cm^{-1}	720 cm^{-1}	630 cm^{-1}	640 cm^{-1}	625 cm^{-1}	620 cm^{-1}	Nb-O-Nb (P-O-P) _s
			810 cm^{-1}	730 cm^{-1}	810 cm^{-1}	NbO_6
995-990 cm^{-1}			905 cm^{-1}		900 cm^{-1}	NbO_6
1160 cm^{-1}	1160 cm^{-1}		1050-1120 cm^{-1}	930 cm^{-1}		P-O-P
1260-1280 cm^{-1}			1230 cm^{-1}		1140 cm^{-1}	(PO_2) _s
					1220 cm^{-1}	(PO_2) _{as}

Fonte: da autora.

Há uma banda centrada em 900cm^{-1} , que está presente em todas as composições que contém Nb_2O_5 . Essa banda pode ser atribuída aos octaedros NbO_6 isolados e pode ser relacionada a movimentação do nióbio dentro dos

octaedros NbO_6 , dando origem a ligações Nb-O de vários comprimentos [37].

Conforme a concentração molar de Nb_2O_5 vai aumentando, uma banda presente em 810cm^{-1} começa a se tornar cada vez mais intensa, quando comparada a banda centrada em 900cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída a vibrações de vértices compartilhados do NbO_6 octaédrico, possivelmente na forma de cadeias. Esse fato aponta que os octaedros começam a se ligar [36,37].

Há também uma banda centrada em 620cm^{-1} . Essa banda, que já pode ser visualizada em composições vítreas com concentração molar de Nb_2O_5 maior ou igual a 30%. Para a amostra contendo 30% mol de Nb_2O_5 essa banda apresenta uma baixa intensidade, quando comparada as bandas presentes em 810cm^{-1} e 900cm^{-1} na mesma amostra. Porém, com o aumento da concentração molar de Nb_2O_5 , essa banda vai se tornando cada vez mais intensa em relação às duas outras bandas relacionadas ao nióbio, chegando a ser a banda dominante para a amostra que contém 50% mol de Nb_2O_5 . Essa banda pode ser associada à formação de ligações Nb-O-Nb entre os octaedros NbO_6 individuais, indicando o início da formação de uma rede tridimensional composta por NbO_6 octaédricos [36,37]. O fato da banda ser larga pode estar relacionado às distorções na estrutura da rede vítrea.

A formação dessa rede indica a presença de regiões formadas apenas por unidades de NbO_6 octaédrico, os *clusters*, e vai de acordo com os estudos da cristalização desse sistema. As curvas DSC obtidas para a amostra vítrea mais concentrada em Nb_2O_5 foi apresentada na Figura 28. A composição vítrea 50KPO_3 - $50\text{Nb}_2\text{O}_5$, apresentou dois picos de cristalização, diferentemente das outras amostras vítreas do mesmo sistema, com menor concentração molar de Nb_2O_5 , que apresentaram apenas um pico de cristalização. Difratogramas obtidos para essas amostras submetidas à tratamento térmico, revelaram a relação do primeiro pico de cristalização com o óxido de nióbio, como já foi explanado. De acordo com o espectro Raman, essa forte tendência à precipitação se relaciona à formação dos regiões contendo apenas nióbio.

A interpretação das bandas relacionadas ao nióbio condiz com a identificação das bandas de fosfato. Há uma banda que aparece apenas na amostra 90KPO_3 - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$, amostra mais rica em KPO_3 , centrada em 1140cm^{-1} . Essa banda pode ser associada ao estiramento simétrico de PO_2 –unidades de metafosfato Q_2 . Para amostras contendo de 70% até 90% mol de KPO_3 também é possível notar uma

banda em 1220cm^{-1} , devido ao estiramento assimétrico das mesmas unidades [24].

Com o aumento do teor de Nb_2O_5 , a banda presente em 1220cm^{-1} se desloca para menores comprimentos de onda, e não aparece mais para concentrações molares superiores a 30% mol de Nb_2O_5 . A atenuação dessas bandas, em relação às bandas relacionadas ao nióbio, sugere uma diminuição da presença de cadeias de fosfato [37].

6.1.4 Transparência

Todas as amostras vítreas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo para identificar a janela de transparência do material.

Como citado anteriormente, a lei de Beer expressa a relação entre a intensidade da luz incidindo na amostra (I_0), e a intensidade da luz saindo da amostra (I) [29].

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon cl$$

Onde, A = absorvância, ϵ = coeficiente de extinção ou absorvidade molecular, c = concentração do material absorvedor e l = espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa. No caso dos materiais vítreos, costuma-se atribuir valor 1 à concentração do material, portanto a equação pode ser reduzida para:

$$A = \epsilon l$$

A realização da espectroscopia de absorção óptica fornece o valor da absorvância das amostras. Porém, a transparência das amostras vítreas é mais comumente expressa em função da absorvidade molecular, visto que esta leva em consideração a espessura das amostras.

A espessura das amostras vítreas foi medida com o auxílio de um paquímetro. Os valores obtidos se encontram reportados na Tabela 8.

Assim, conhecendo o valor de A e de l , pôde-se determinar a absorvidade molecular. Com o auxílio do software *Origin*, a absorvância obtida para cada uma das amostras foi normalizada por sua respectiva espessura, resultando na absorvidade molecular. O resultado se encontra na Figura 37.

Tabela 8- Espessura das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Composição (% molar)	Espessura (mm)
89,9 KPO_3 -10 Nb_2O_5 -0,01 Eu_2O_3	2,76
79,9 KPO_3 -20 Nb_2O_5 -0,01 Eu_2O_3	2,77
69,9 KPO_3 -30 Nb_2O_5 -0,01 Eu_2O_3	3,55
59,9 KPO_3 -40 Nb_2O_5 -0,01 Eu_2O_3	2,89
49,9 KPO_3 -50 Nb_2O_5 -0,01 Eu_2O_3	2,86

Fonte: da autora

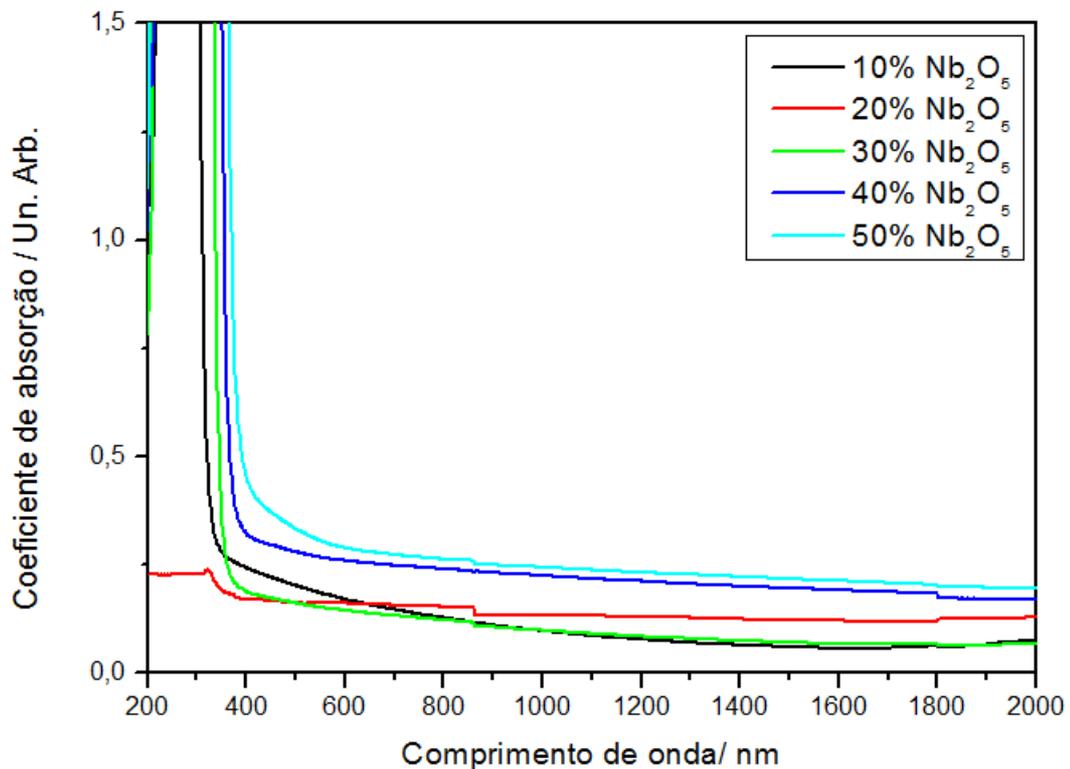


Figura 37- Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com uma concentração molar de Nb_2O_5 variando de 10% a 50%.

Fonte: da autora.

Para o sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ os espectros de absorção demonstram que todas as amostras apresentam uma boa transparência, sem bandas de absorção aparentes. Com exceção da amostra contendo 20% mol de Nb_2O_5 , as bandas de absorção das amostras tendem a se deslocar para a direita com o aumento da concentração de Nb_2O_5 . Nota-se que para a amostra contendo 10% de Nb_2O_5 a faixa de transparência se inicia por volta de 310nm, enquanto para a amostra contendo 50% de Nb_2O_5 a mesma se inicia em 370nm.

O limite de transparência de vidros na região do UV e visível, conhecido como *cut-off* está relacionado com a absorção da radiação eletromagnética

para promover transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução do material. Essa posição em comprimentos de onda depende da diferença de energia entre as duas bandas conhecido como “*band-gap*” óptico. O aumento do valor de *band-gap* com o aumento da concentração de Nb_2O_5 revela um consequente aumento do *gap* entre a HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [33].

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DO SISTEMA KPO_3 - WO_3

Discussão e apresentação dos resultados obtidos para o sistema vítreo KPO_3 - WO_3 com base nas caracterizações ópticas, térmicas e estruturais.

6.2.1 Estabilidade térmica

No sistema KPO_3 - WO_3 , foi realizado, primeiramente, o DSC da amostra 30KPO_3 - 70WO_3 . Nas próximas análises, notou-se que o aparelho proporcionava uma melhor resposta para análises em pedaço (bulk), de forma que todas as outras amostras foram analisadas nessa forma. Foram analisadas as composições contendo 20%, 40% e 60% mol de WO_3 . As curvas DSC podem ser observadas na Figura 38.

A realização da análise térmica permitiu a determinação das temperaturas características dos vidros: temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização das amostras.

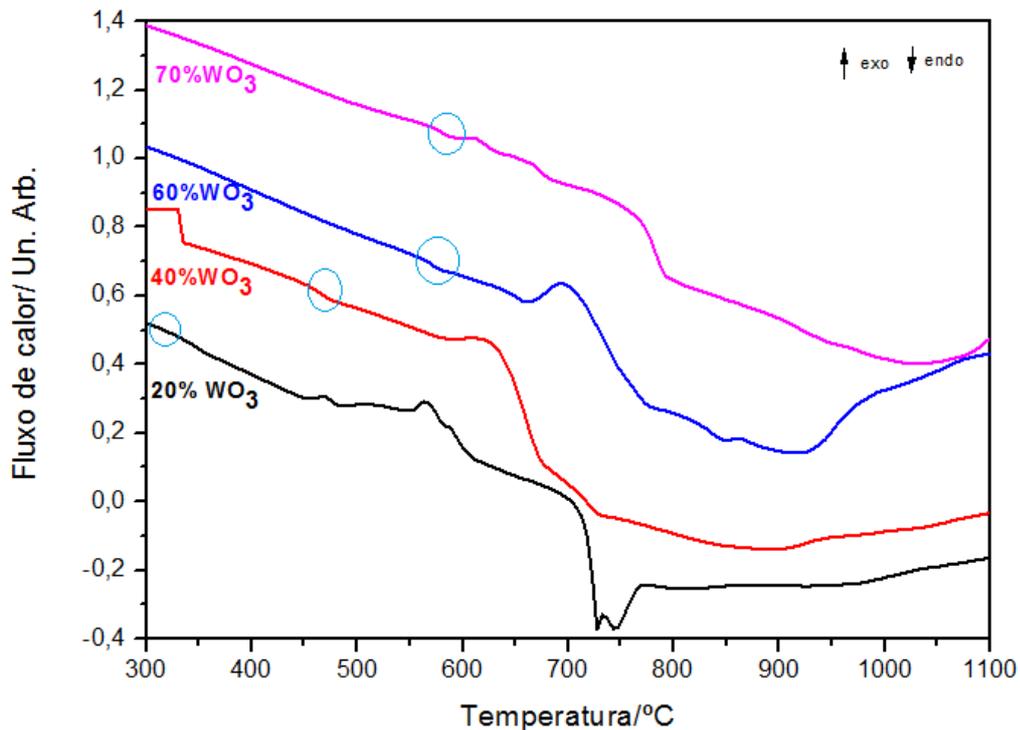


Figura 38- Curvas DSC do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$, com uma concentração molar de WO_3 variando de 20% a 70%, onde destacadas as temperaturas de transição vítrea das amostras.

Fonte: da autora.

A partir da análise térmica, observou-se que enquanto as amostras são vítreas (até 60% em mol de WO_3), o aumento da T_g se relaciona linearmente com o aumento da concentração de WO_3 . Dessa forma, pode-se estimar a temperatura de transição vítrea das composições que ainda não tiveram sua T_g determinada. Quando as amostras deixam de ser completamente vítreas, essa relação deixa de ser linear. A relação pode ser observada na Figura 39, onde a T_g de $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$, que apresenta picos de cristalização, aparece como um ponto fora da reta, demonstrando que a relação $T_g \times$ Concentração de WO_3 deixa de ser linear.

Através dessa relação, pode-se sugerir que a maior porcentagem em mol, que se pode obter para esse sistema vítreo foi 62%. O restante de WO_3 fica na forma cristalina. Isto está de acordo com o difratograma de raios x apresentado na Figura 40, que sugere que há WO_3 não incorporado na matriz vítrea.

A Tabela 9 reporta a estabilidade térmica do sistema. Nota-se que o sistema apresenta estabilidade térmica, acima de 100°C para concentrações de WO_3 inferiores a 60% em mol. Essa estabilidade só deixa de existir para a amostra $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$, não é vítrea, como foi determinado em seu difratograma.

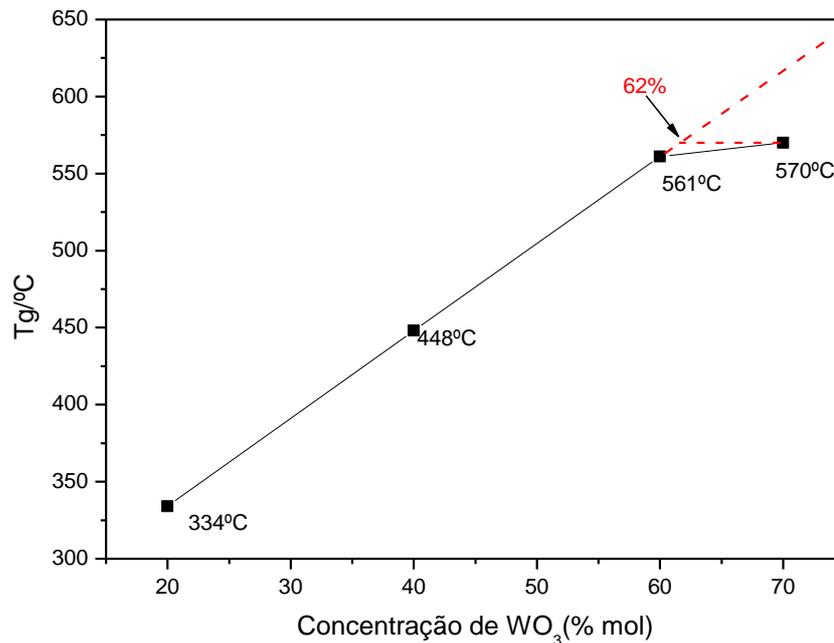


Figura 39- Relação entre a concentração molar de WO_3 e a temperatura de transição vítrea das amostras do sistema KPO_3-WO_3 .

Fonte: da autora.

Tabela 9- Temperaturas características e estabilidade térmica das amostras vítreas obtidas no sistema KPO_3-WO_3 .

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
80 KPO_3 -20 WO_3	334	457	123
60 KPO_3 -40 WO_3	448	590	142
40 KPO_3 -60 WO_3	561	662	101
30 KPO_3 -70 WO_3	570	596	26

Fonte: da autora.

Notou-se também a diminuição da estabilidade térmica para amostras contendo altas porcentagens molares de WO_3 , notadamente em concentrações maiores que 40% em mol. Esse fato pode ser explicado pela formação de clusters de WO_6 em vidros com alta concentração de WO_3 . Esses clusters são progressivamente formados através de ligações W-O-W e essas microrregiões amorfas ricas em WO_3 agem como núcleos de cristalização homogênea [14].

Com base nos resultados obtidos através da análise térmica, as amostras do sistema KPO_3-WO_3 foram reproduzidas novamente. As novas amostras foram submetidas a um recozimento depois de serem obtidas, cuja temperatura foi determinada com base nas análises DSC. As condições de preparo estão descritas

na Tabela 10, e as amostras produzidas podem ser observadas na Figura 40.

A cada uma das amostras foi acrescentado 0,1% de Eu_2O_3 , para proporcionar aos vidros propriedades luminescentes. As amostras foram polidas com lixas de tamanho de grão 400, 600 e 1200 e álcool.

Tabela 10- Condições de preparo das amostras vítreas termicamente tratadas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

Composição (% molar)	Temperatura de fusão	Temperatura de tratamento térmico	Tempo de tratamento térmico
89,9 KPO_3 -10 WO_3 -0,01 Eu_2O_3	900°C	250°C	4h
79,9 KPO_3 -20 WO_3 -0,01 Eu_2O_3	900°C	310°C	4h
69,9 KPO_3 -30 WO_3 -0,01 Eu_2O_3	900°C	391°C	4h
59,9 KPO_3 -40 WO_3 -0,01 Eu_2O_3	900°C	425°C	4h
49,9 KPO_3 -50 WO_3 -0,01 Eu_2O_3	900°C	500°C	4h
39,9 KPO_3 -60 WO_3 -0,01 Eu_2O_3	1000°C	500°C	4h

Fonte: da autora

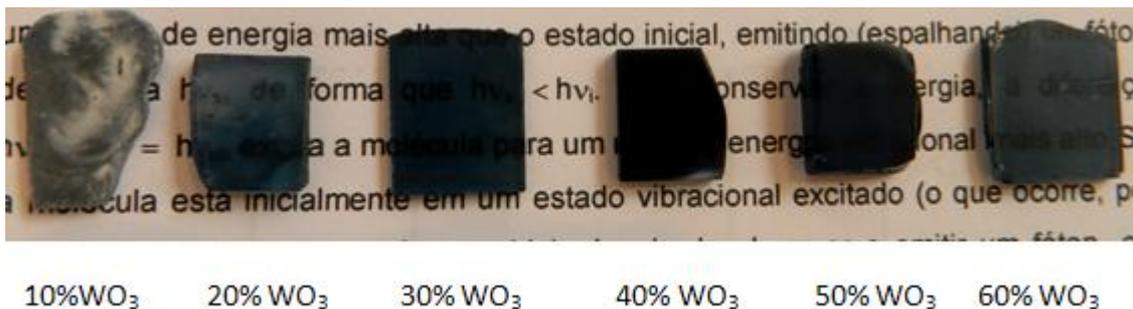


Figura 40- Amostras termicamente tratadas do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3\text{-0,01Eu}_2\text{O}_3$, com uma porcentagem molar variando de 10% WO_3 a 60% de WO_3 .

Fonte: da autora.

6.2.2 Estudos de cristalização

As amostras mais ricas em metais de transição, 40 KPO_3 -60 WO_3 e 30 KPO_3 -70 WO_3 , foram caracterizadas por difração de raios X a fim de se obter a confirmação do caráter vítreo. Foi confirmado o caráter vítreo da amostra 40 KPO_3 -60 WO_3 , devido à ausência de picos e a presença de halos característicos no seu difratograma.

Foram detectados picos de cristalização na amostra 30 KPO_3 -70 WO_3 , que contém 70% mol de WO_3 . O difratograma dessa amostra pode ser observado na Figura 41. Como essa composição se revelou vítrea quando analisada visualmente,

assim como uma temperatura de transição vítrea em sua curva DSC, mas seu difratograma revela picos que indicaram a ocorrência de cristalização, foi identificado que essa amostra se trata de uma vitrocerâmica, material constituído por microcristais dispersos em uma fase vítrea.

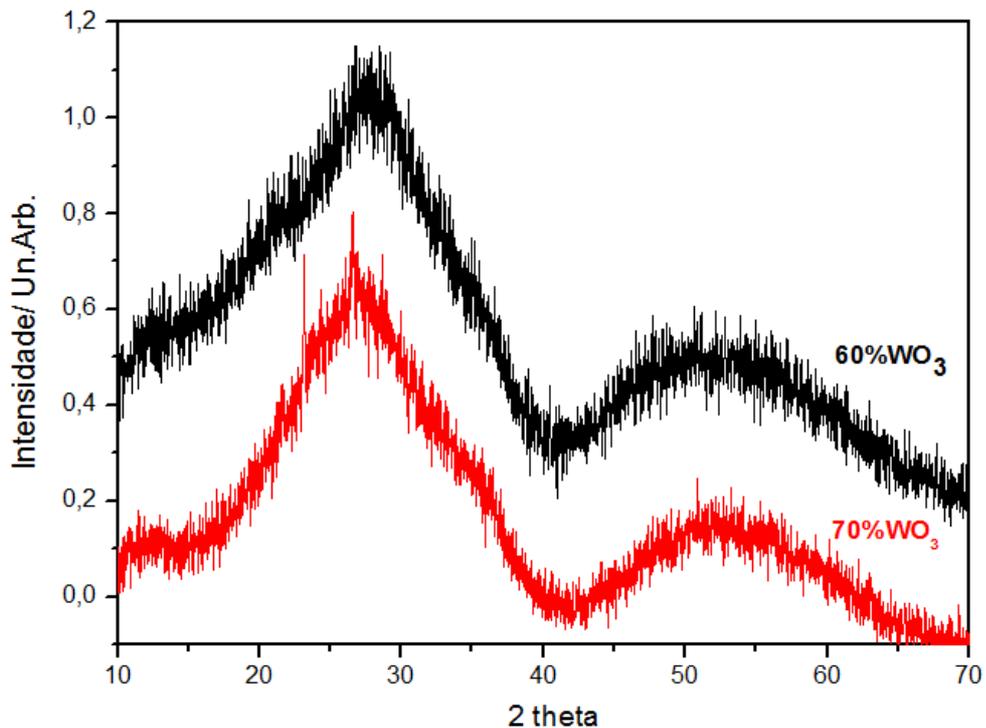


Figura 41- Difratograma de raios x das amostras de composições molares $40\text{KPO}_3\text{-}60\text{WO}_3$ e $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$. A amostra contendo 70% mol de WO_3 apresenta picos relativos à cristalização.
Fonte: da autora.

Os picos presentes no difratograma da amostra $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$ sugerem uma possível cristalização. Utilizando o software *Search-Match*, foram realizadas tentativas de relacionar esses picos da amostra com picos de difratogramas de seus componentes no estado cristalino (K, P, O e W). A partir dessa busca, notou-se uma possível relação entre os picos de $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$ e o do óxido de tungstênio (WO_3). Sobrepondo-se os difratogramas, essa relação fica evidenciada, como pode ser visualizado na Figura 42.

Sugeriu-se a partir dessa relação, que devido à alta concentração de WO_3 , que constitui a fase de interesse na amostra vítrea, no sistema $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$, uma parte desse óxido não foi incorporada à rede vítrea, podendo ser observado no difratograma na forma de picos de cristalização.

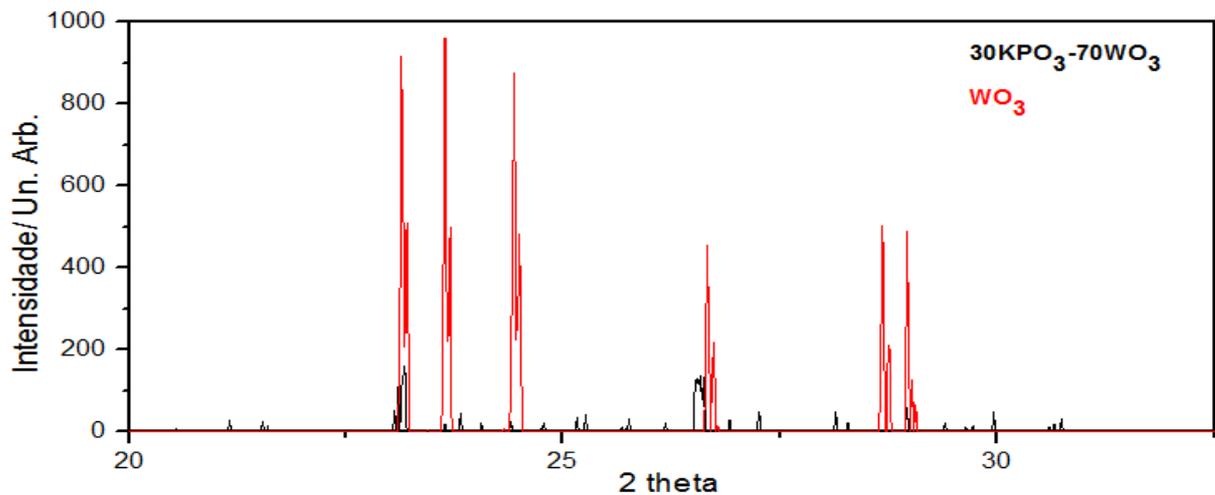


Figura 42- Difratoograma da amostra de composição molar $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$ sobreposto ao difratoograma do óxido de tungstênio (WO_3).
Fonte: da autora.

6.2.3 Caracterização estrutural

Através da espectroscopia no infravermelho no sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$, foi possível detectar bandas, próximas a 530cm^{-1} , como destacado na Figura 43. Essas bandas estão possivelmente relacionadas com a deformação de unidades PO_4 , cuja intensidade em relação às outras bandas diminui conforme decresce a concentração de KPO_3 .

Também foram detectadas bandas próximas a 900cm^{-1} , provavelmente relacionadas ao estiramento assimétrico das vibrações das ligações P-O-P [35]. Essas bandas também estão presentes no sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. A banda presente em 750cm^{-1} pode ser inicialmente relacionada às vibrações W-O-W na rede do fosfato [38].

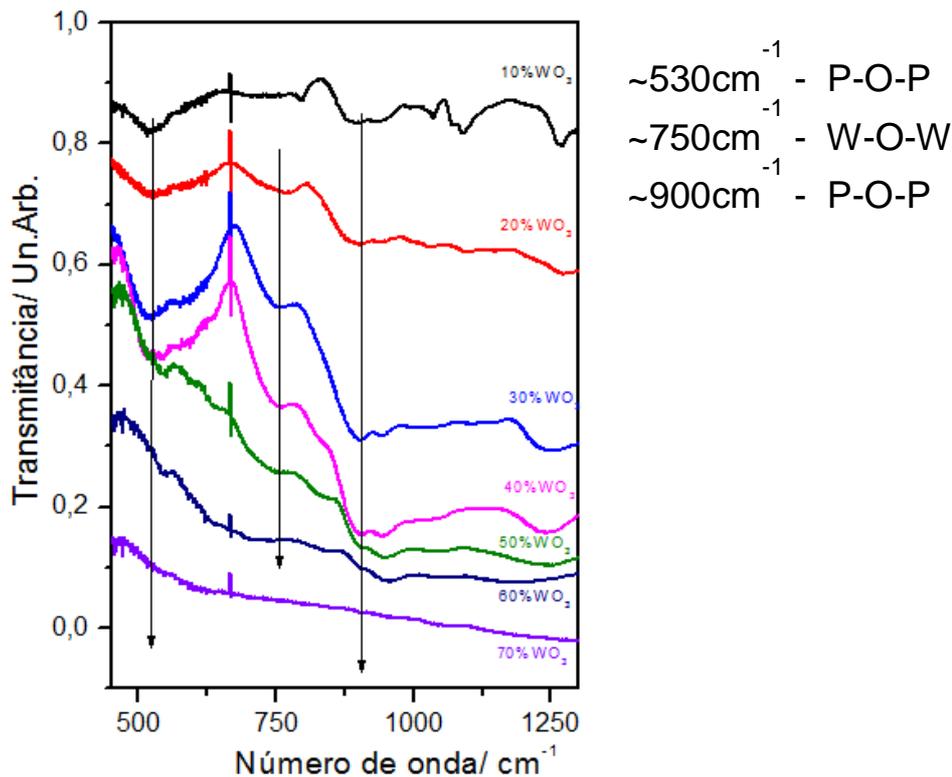


Figura 43- Espectro FT-IR das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$, onde a porcentagem molar de WO_3 varia de 10% a 70% mol.

Fonte: da autora.

Na espectroscopia Raman, a amostra vítrea com a maior concentração molar de KPO_3 , a $90\text{KPO}_3\text{-}10\text{WO}_3$, possui bandas em 1140cm^{-1} e 640cm^{-1} , que pode ser notada na Figura 44. A primeira banda é atribuída ao alongamento simétrico vibrações de (PO_2) , associadas às espécies de oxigênios terminais, enquanto a segunda banda é associada ao alongamento simétrico das vibrações da ligação P-O-P. Essas bandas podem ser identificadas ao serem relacionadas às bandas do KPO_3 cristalino [2]. A Tabela 11 sintetiza os modos vibracionais atribuídos ao sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$, para os espectros FT-IR e Raman. Para a atribuição, foram utilizados como referência os sistemas $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ [2],[24].

Em baixas frequências, as bandas Raman em 260cm^{-1} e 380cm^{-1} , presentes também no espectro de WO_3 cristalino, se devem as vibrações de deformação dos octaedros WO_6 , indicando a presença de tungstênio com número de coordenação 6 nos vidros [24].

A forte presença de bandas associadas ao KPO_3 na amostra $90\text{KPO}_3\text{-}10\text{WO}_3$ fortalece a hipótese de que a cristalização dessa amostra com o decorrer do tempo está associada ao KPO_3 , altamente higroscópico.

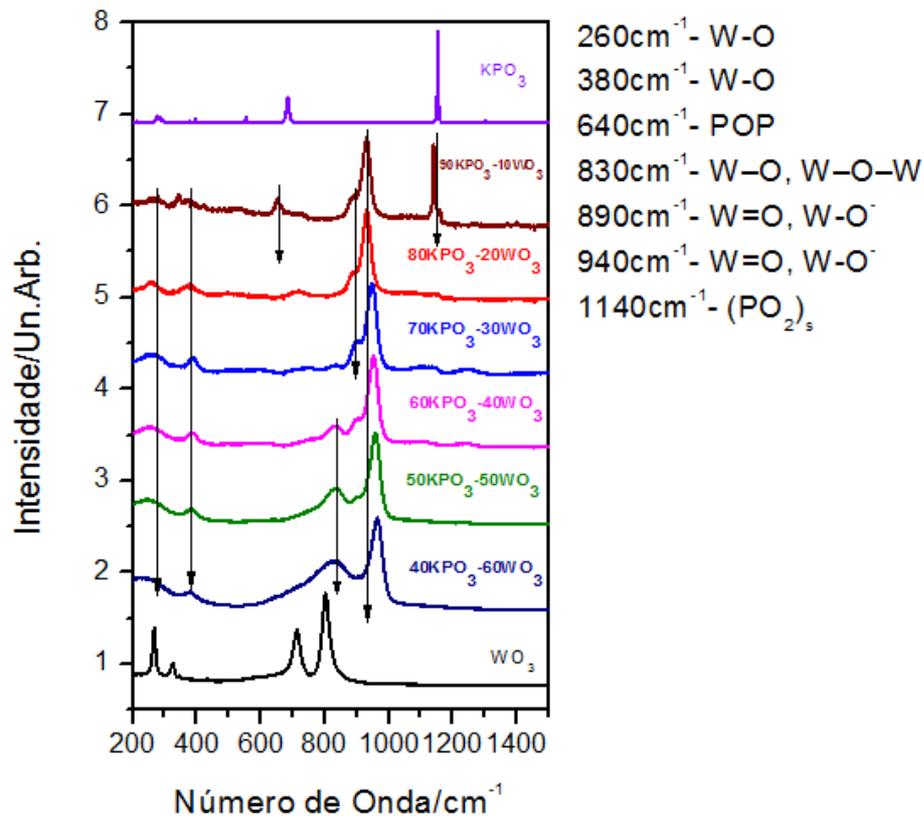


Figura 44- Espectros Raman das amostras do sistema KPO₃-WO₃.
 Fonte: da autora.

Tabela 11- Modos vibracionais atribuídos ao sistema KPO₃-WO₃. Para a atribuição, foram utilizados como referência os sistemas TeO₂-Pb(PO₃)₂ e NaPO₃-WO₃ [2],[24].

TeO ₂ -Pb(PO ₃) ₂	NaPO ₃ -WO ₃	Atribuição KPO ₃ -WO ₃	Atribuição KPO ₃ -WO ₃	Modos vibracionais
FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	
	280cm ⁻¹		260 cm ⁻¹	W-O
	330 cm ⁻¹		380 cm ⁻¹	W-O
530 cm ⁻¹	680 cm ⁻¹	530 cm ⁻¹	640 cm ⁻¹	P-O-P
	810-830 cm ⁻¹	750 cm ⁻¹	830 cm ⁻¹	W-O, W-O-W
	895 cm ⁻¹		890 cm ⁻¹	W=O, W-O ⁻
900-950 cm ⁻¹		900 cm ⁻¹		P-O-P
	940 cm ⁻¹		940 cm ⁻¹	W=O, W-O ⁻
	1157 cm ⁻¹		1140 cm ⁻¹	(PO ₂) _s

Fonte: da autora.

Há bandas centradas em 940cm⁻¹ presentes em todas as amostras, assim como há banda centradas em 890cm⁻¹, presentes em maiores intensidades, quando comparadas as bandas de 940cm⁻¹, nas amostras com teores menores que 30% mol de WO₃. Vários trabalhos associam essas bandas à vibrações do átomo de oxigênio terminal (W=O ou W-O⁻) nas ligações com átomos de tungstênio com número de coordenação quatro, cinco ou seis [2].

Há trabalhos sustentados pelo fato de que essas vibrações estão presentes nos espectros Raman das referências tetraédricas cristalinas de M_nWO_4 ($M = Li, Na, Ca, etc$), mas não no espectro do γ - WO_3 , com configuração octaédrica. Dessa forma, estes estudos sugerem que essas duas bandas só podem ser observadas quando os átomos de tungstênio se encontram em uma configuração tetraédrica [39].

Contudo, estudos mais recentes mostram que essas bandas também podem ser observadas nas unidades WO_6 octaédricas e, portanto, não podem ser diretamente atribuídas a uma configuração tetraédrica de tungstênio [39].

Alguns autores também já sugeriram que a posição destas bandas é independente do número de coordenação do tungstênio e, por isso, não permitem identificar o ambiente tungstênio [39].

Para teores superiores a 30 mol%, a banda de 890cm^{-1} se torna cada vez menos intensa em relação às outras bandas, enquanto que a banda de 940cm^{-1} se desloca para frequências mais altas. Esta última característica espectral persiste até para a amostra com o maior teor de óxido de tungstênio (60 mol%), sugerindo que algumas ligações terminais de oxigênio-tungstênio, estão presentes dentro de todo o domínio vítreo [2].

Em composições vítreas com teores maiores que de 30 mol% de WO_3 , uma nova banda surge em torno de 830cm^{-1} , adquirindo maior intensidade e largura, em relação às outras bandas, para maiores teores de óxido de tungstênio. Com base no espectro de Raman do óxido de tungstênio puro, atribui-se essa banda ao alongamento das vibrações da ligação W-O dentro das unidades das ligações W-O-W [2].

6.2.4 Transparência

Tendo em vista que este trabalho objetiva a obtenção de vidros transparentes, a próxima etapa do trabalho consistiu em realizar diversas tentativas para obter amostras mais transparentes. Especificamente nas amostras mais escuras, que foram aquelas com maiores concentrações molares de WO_3 ($WO_3 > 40\%mol$).

Essa coloração pode ser relacionada às transições d-d, provocadas pela presença de espécies reduzidas W^{5+} e W^{4+} , assim como às transições de cargas entre átomos oxidados e reduzidos, de acordo com a equação abaixo:



A transparência é uma propriedade importante por permitir a passagem da luz através do vidro. E quanto maior a transparência, maior a facilidade do material para guiar um feixe de luz.

Primeiramente, foram realizados testes no sistema $30KPO_3-70WO_3$, acrescentando ao sistema Sb_2O_3 (Vetec, 99,5%), $AgNO_3$ (Vetec, 99,5%), $NaNO_3$ (Metalms) e CeO_2 (Vetec, 99,5%). O Sb_2O_3 e o $NaNO_3$ já foram reportados por sua capacidade de obter vidros mais transparentes quando adicionados ao sistema $NaPO_3-BaF_2-WO_3$ [40]. Os resultados sugerem uma fotoredução de átomos de tungstênio, sem mudanças estruturais da rede vítrea. A adição de CeO_2 no mesmo sistema também já foi investigada, e os resultados mostraram que a transparência diminui à medida que a concentração de WO_3 aumenta, mas pode ser melhorada com a adição de oxidantes, tais como CeO_2 [41]. A adição de $AgNO_3$ também já foi reportada, relacionada com a obtenção de vidros mais transparentes [42].

Também foi reproduzida novamente a composição $30KPO_3-70WO_3$, resfriada no cadinho à uma taxa de $1^\circ C/minuto$. Essa tentativa foi realizada com o objetivo de se evitar o drástico choque térmico que a amostra sofre ao ser retirada do forno, no momento em que é vertida. O resfriamento lento seria uma forma de minimizar a redução dos átomos de tungstênio, de W^{6+} para W^{5+} , e obter vidros mais transparentes. Porém, a amostra submetida à esse tratamento cristalizou. Provavelmente, porque com o resfriamento lento os componentes do vidro conseguiram se organizar em uma estrutura periódica.

As amostras produzidas no sistema $30KPO_3-70WO_3$ com a adição de agentes oxidantes estão listadas na Tabela 12. Todas elas foram fundidas à $1100^\circ C$, temperatura previamente determinada para a fusão do sistema $30KPO_3-70WO_3$ sem a adição de oxidantes.

Tabela 12- Composições molares testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$.

Amostra	Composição molar
1	$0,99(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,01\text{Sb}_2\text{O}_3$
2	$0,97(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,03\text{Sb}_2\text{O}_3$
3	$0,96(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,04\text{Sb}_2\text{O}_3$
4	$0,95(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,05\text{Sb}_2\text{O}_3$
5	$0,99(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,01\text{AgNO}_3$
6	$0,98(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,02\text{AgNO}_3$
7	$0,97(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,03\text{AgNO}_3$
8	$0,95(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,05\text{AgNO}_3$
9	$0,99(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,01\text{CeO}_2$
10	$0,99(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,01\text{NaNO}_3$
11	$0,97(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,03\text{NaNO}_3$
12	$0,95(30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3)\text{-}0,05\text{NaNO}_3$

Fonte: da autora.

Foram produzidas amostras com uma massa de 2 gramas, e as mesmas não foram submetidas à nenhum tratamento térmico, visto que o objetivo era detectar o clareamento das mesmas, e, inicialmente, a caracterização dependia apenas de seu aspecto visual. As amostras podem ser observadas na Figura 45.

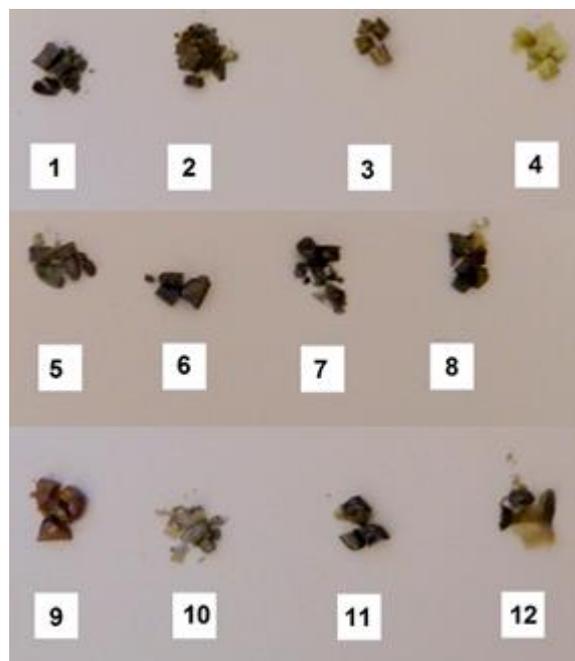


Figura 45- Amostras testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$.
Fonte: da autora.

Como não foram obtidos vidros mais transparentes, e a difração de raios x indicou a presença de picos de cristalização no sistema $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$, foram realizados novos testes, utilizando o sistema $40\text{KPO}_3\text{-}60\text{WO}_3$. A primeira tentativa

consistiu em resfriar o sistema no cadinho, à 1°C/minuto. A amostra submetida à esse tratamento pode ser classificada como vítrea, considerando seu aspecto visual, porém o resfriamento lento não influenciou a transparência do mesmo.

Todas as composições testadas nesse sistema estão listadas na Tabela 13, e o aspecto visual das amostras pode ser observado nas Figuras 46 e 47. As amostras do sistema 40KPO₃-60WO₃ com a adição de agentes oxidantes foram fundidas à 1000°C, temperatura de fusão previamente determinada para o sistema 40KPO₃-60WO₃.

Tabela 13- Composições molares testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema 40KPO₃-60WO₃.

Amostra	Composição molar
13	0,99(40KPO ₃ -60WO ₃)-0,01NaNO ₃
14	0,97(40KPO ₃ -60WO ₃)-0,03NaNO ₃
15	0,95(40KPO ₃ -60WO ₃)-0,05NaNO ₃
16	0,99(40KPO ₃ -60WO ₃)-0,01Sb ₂ O ₃
17	0,97(40KPO ₃ -60WO ₃)-0,03Sb ₂ O ₃
18	0,975(39,9KPO ₃ -60WO ₃ -0,01Eu ₂ O ₃)-0,005Sb ₂ O ₃ -0,02NaNO ₃
19	0,95(39,9KPO ₃ -60WO ₃ -0,01Eu ₂ O ₃)-0,01Sb ₂ O ₃ -0,04NaNO ₃

Fonte: da autora.

Os melhores resultados foram obtidos ao acrescentar-se 0,5Sb₂O₃-2NaNO₃ e 1Sb₂O₃-4NaNO₃ à amostra de composição 60KPO₃-40Nb₂O₅. Nota-se que nas duas amostras, a relação entre o Sb₂O₃-NaNO₃ é mantida (1:4), o que muda é apenas sua proporção em relação ao KPO₃ e ao Nb₂O₅. Na Figura 47 é possível notar a transparência da amostra 60KPO₃-40Nb₂O₅ em relação às amostras de mesma composição, porém acrescidas de Sb₂O₃ e NaNO₃.

Como essas amostras possibilitaram uma maior transparência, as mesmas foram reproduzidas, com uma massa de 5g, e dopadas com 0,1% de Eu₂O₃, que deve funcionar como sonda estrutural em futuras medidas de luminescência.



Figura 46- Amostras testadas para a obtenção de vidros transparentes no sistema 40KPO₃-60WO₃.
Fonte: da autora.

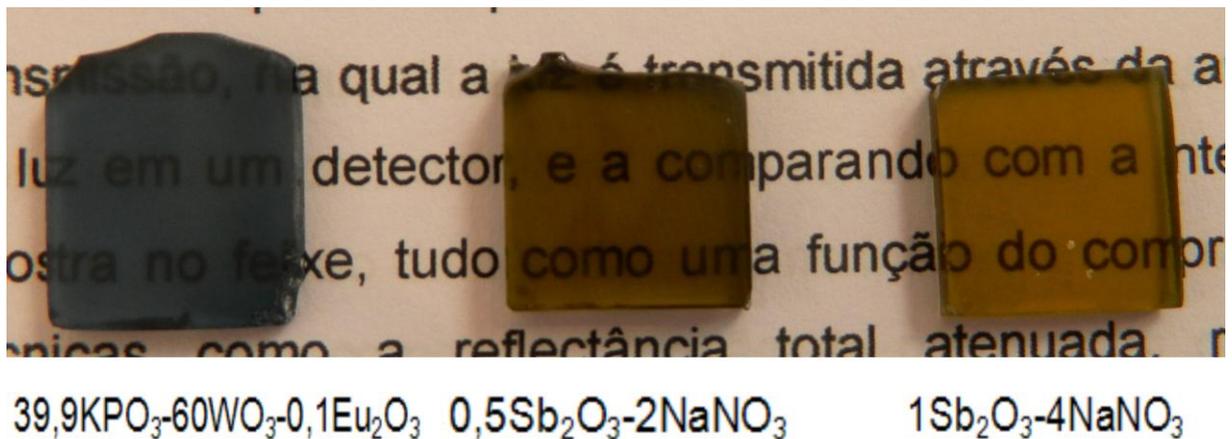


Figura 47- Transparência da amostra vítrea $39,9\text{KPO}_3\text{-}60\text{WO}_3\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ em relação às amostras vítreas de mesma composição, porém acrescidas, respectivamente, de $0,5\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}2\text{NaNO}_3$ e $1\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}4\text{NaNO}_3$.

Fonte: da autora.

A dupla $\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{NaNO}_3$ foi adicionada a fim de oxidar o material fundido durante a fusão por liberação de O_2 [22]. As etapas de oxidação ocorrem de acordo com as seguintes reações:



Durante a fusão, ocorre a formação de Sb_2O_5 , conforme descrito na reação. Então, ocorre a liberação de O_2 e a formação de bolhas. O O_2 promove a oxidação das espécies reduzidas.

Segundo resultados anteriormente reportados, o óxido de antimônio, Sb_2O_3 reage com o oxigênio atmosférico oxidando para Sb_2O_5 . Os íons Sb^{5+} são oxidantes no meio líquido, favorecendo a formação de Sb^{3+} e W^{6+} [14].

Dessa forma, entende-se que a adição de agentes oxidantes inibe, em partes, a redução dos átomos de tungstênio, permitindo a formação de vidros mais transparentes na região do visível.

Todas as amostras vítreas obtidas no sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo, para identificar a janela de transparência do material.

A realização da espectroscopia de absorção óptica forneceu o valor da absorbância das amostras, e a espessura de cada uma das amostras foi determinada com o auxílio de um paquímetro. A espessura das amostras se encontra na Tabela 14.

Posteriormente, através do mesmo procedimento utilizado para o sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, utilizou-se o software *Origin* para determinar a absorvidade molecular de cada uma das amostras. As curvas resultantes podem ser observadas na Figura 48.

Tabela 14- Espessura das amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$.

Composição (% molar)	Espessura (mm)
89,9 KPO_3 -10 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	2,57
79,9 KPO_3 -20 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	3,52
69,9 KPO_3 -30 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	2,11
59,9 KPO_3 -40 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	2,79
49,9 KPO_3 -50 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	4,85
39,9 KPO_3 -60 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	2,6

Fonte: da autora.

Também foi determinada a transparência das amostras produzidas com a adição de agentes oxidantes, com o intuito de se obter uma maior transparência no sistema contendo 60% mol de WO_3 . A transparência das duas amostras, contendo, respectivamente, 0,5% e 1% de Sb_2O_3 , e 2% e 4% de NaNO_3 , foi comparada com a transparência da amostra contendo 60% mol de WO_3 , sem a adição de agentes oxidantes. A espessura das amostras se encontra na Tabela 15 e as respectivas curvas se encontram na Figura 50.

Tabela 15- Espessura das amostras vítreas do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ com adição de Sb_2O_3 e NaNO_3 .

Composição (% molar)	Espessura (mm)
39,9 KPO_3 -60 WO_3 .0,01 Eu_2O_3	2,6
0,975(39,9 KPO_3 -60 WO_3 .0,01 Eu_2O_3)-0,005 Sb_2O_3 -0,02 NaNO_3	3,78
0,95(39,9 KPO_3 -60 WO_3 .0,01 Eu_2O_3)-0,01 Sb_2O_3 -0,04 NaNO_3	2,71

Fonte: da autora.

Nota-se que as amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ apresentam bandas de absorção entre 400nm e 1300nm, sendo que a banda se mostra menos acentuada para a amostra com a menor concentração molar de WO_3 .

A banda de absorção da amostra contendo 40% em mol de WO_3 se mostra muito acentuada em relação à das outras amostras. A absorção apresenta maior intensidade entre 600nm e 990nm. A origem dessa absorção pode ser relacionada à redução de átomos de tungstênio do estado de oxidação W^{6+} para W^{5+} . A presença simultânea de vários estados de oxidação do tungstênio já foi reportada por

ocasionar uma banda larga na região do visível (entre 400nm e 750nm) e do infravermelho próximo (acima de 750nm), regiões que podem ser observadas na Figura 49. Essas bandas seriam ocasionadas pelas transições eletrônicas d-d dos íons W^{5+} , assim como transições eletrônicas entre W^{6+} e W^{5+} chamadas transições de polarons [14].

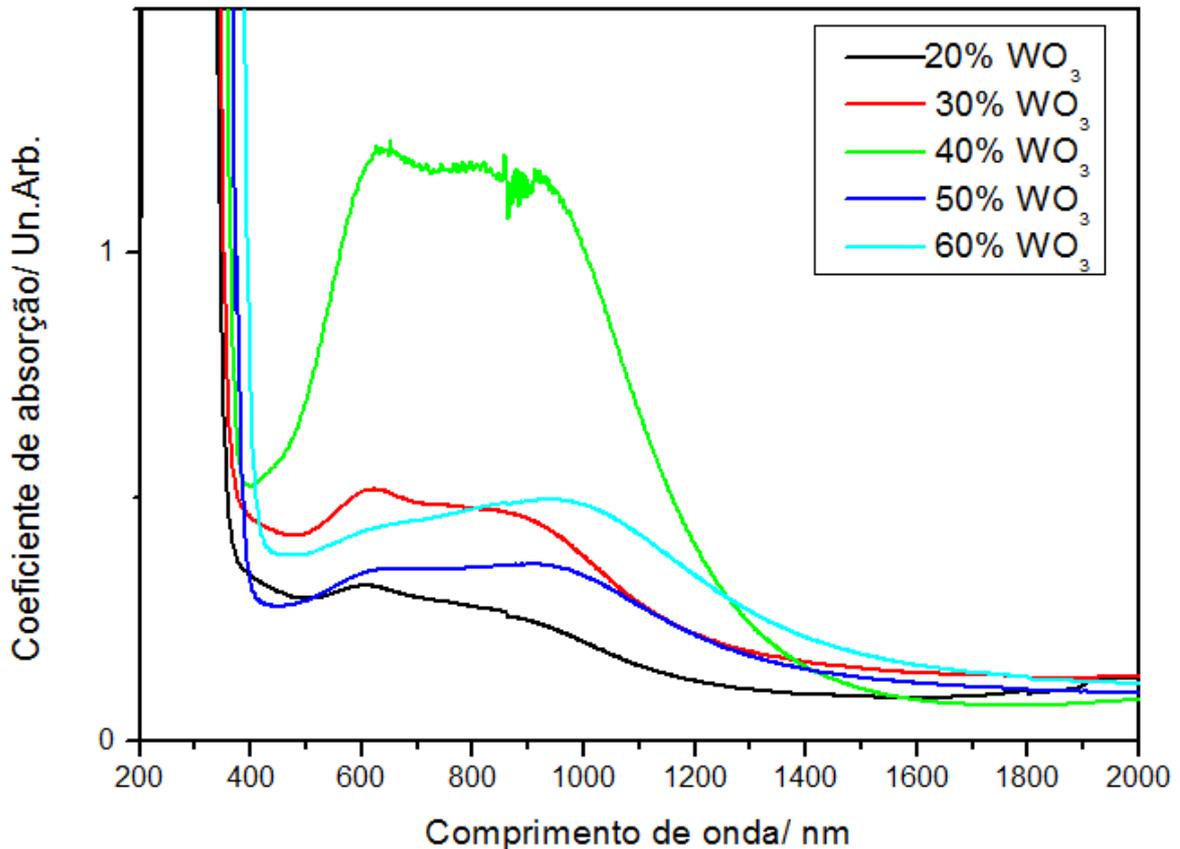


Figura 48- Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras vítreas do sistema KPO_3-WO_3 , com uma concentração molar de WO_3 variando de 20% a 60%.

Fonte: da autora.

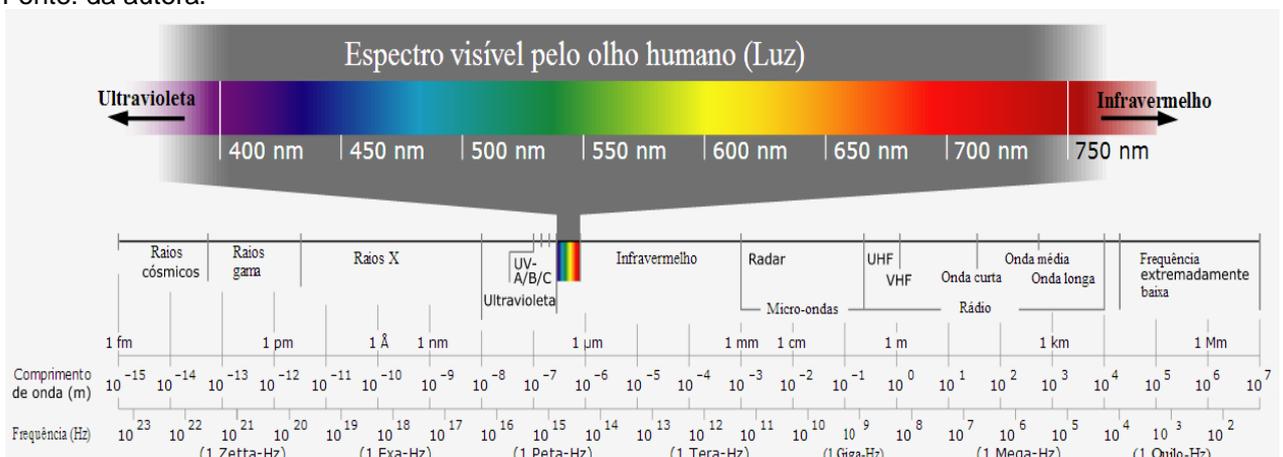


Figura 49- Espectro eletromagnético.

Fonte: Sociedade Brasileira de Física

(Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br/v1/novopion/index.php/publicacoes/imagens/130-espectro-eletromagnético>).

Na Figura 50 é possível observar o espectro de absorção da amostra $40\text{KPO}_3\text{-}60\text{WO}_3$ quando comparado aos espectros das amostras do mesmo sistema, porém acrescidas de Sb_2O_3 e NaNO_3 .

Nota-se que a adição dos agentes oxidantes proporciona uma maior transparência para as amostras. É possível observar que a banda de absorção, que aparecia predominantemente entre 500 nm e 1400nm na amostra sem agentes oxidantes, deixa de existir nas amostras contendo Sb_2O_3 e NaNO_3 .

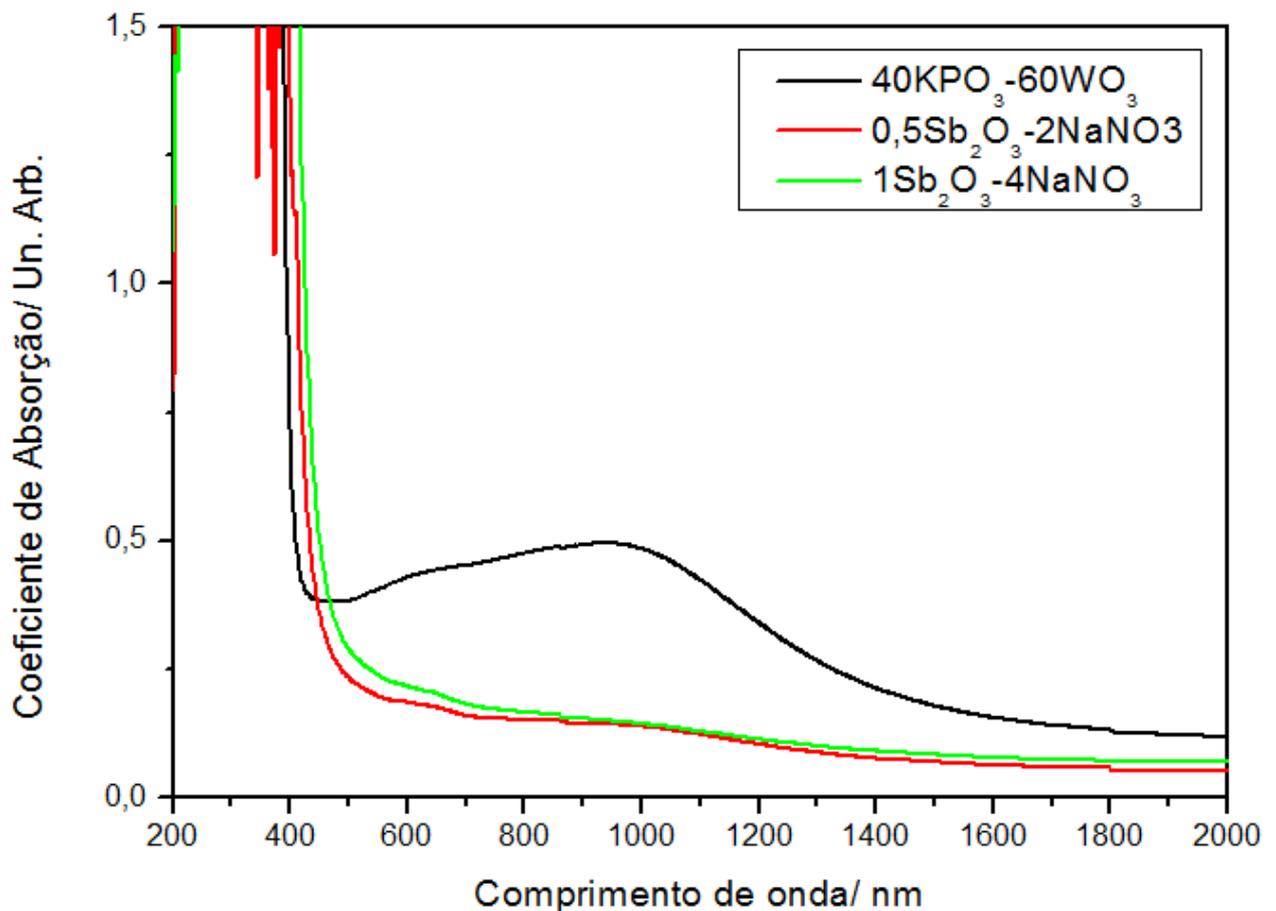


Figura 50- Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras do sistema $40\text{KPO}_3\text{-}60\text{WO}_3$, com e sem adição de agentes oxidantes.
Fonte: da autora.

7 OBTENÇÃO DE VIDROS DOPADOS COM SAIS DE METAIS NOBRES

São denominadas nanopartículas, materiais com tamanhos de 1 a 100 nm. Devido a essa dimensão reduzida, materiais contendo nanopartículas apresentam propriedades ópticas, termodinâmicas, mecânicas, magnéticas e elétricas diferentes das observadas em materiais macroscópicos, sendo que essas propriedades dependem do tamanho e da forma das nanopartículas.

Vidros contendo nanopartículas (NPs) metálicas são definidos na literatura como nanocompósitos metal-dielétrico. A obtenção desse tipo de material é bastante estudada devido às propriedades ópticas específicas que podem ser obtidas, como, por exemplo, o comportamento não linear e o aumento de luminescência, no caso de vidros dopados com terras raras.

Por ter demonstrado as propriedades mais promissoras, o sistema $KPO_3-Nb_2O_5$ foi escolhido para ser dopado com sais de metais nobres.

Diversos trabalhos já reportaram a eficiência de Ag e Au em experimentos SERS, devido ao fato da absorção do plasmon de superfície desses metais situar-se na região do visível, onde geralmente se encontram os comprimentos de onda das linhas lasers disponíveis em espectrômetros Raman [14].

A amostra $60KPO_3-40Nb_2O_5$ foi dopada com sais de ouro e prata, com a finalidade de se estudar as variações nas propriedades dessa composição com a precipitação de nanopartículas desses metais nobres.

A possibilidade de obtenção de nanopartículas de metais nobres em vidros também é um tema de pesquisa atual e inovador, pois as nanopartículas conferem propriedades específicas ao vidro devido à ressonância de plasmons das nanopartículas, aumentando as propriedades ópticas não lineares.

Foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas específicas, a fim de induzir a precipitação de nanopartículas metálicas e estudar sua influência nos mecanismos de cristalização e nas propriedades ópticas. Tratamentos térmicos são realizados nas amostras para precipitação de nanopartículas do metal nobre incorporado, proporcionando uma avaliação capaz de verificar se esses metais promovem uma cristalização volumétrica, agindo como núcleos de cristalização [14].

A alta estabilidade térmica da composição $60KPO_3-40Nb_2O_5$, cujo DSC se encontra na Figura 51, dificulta a cristalização controlada de uma determinada fase.

Dessa forma, núcleos de cristalização, assim como nanopartículas metálicas, são capazes de proporcionar a cristalização no meio amorfo, permitindo um maior domínio das etapas de nucleação e crescimento.

Também vale salientar que, como esses vidros nunca foram reportados na literatura, a obtenção de nanopartículas metálicas nessa composição nunca foi reportada, e deve introduzir novas propriedades ópticas nessa composição, como não linearidade, aumento de luminescência, ou aumento da intensidade de espalhamento Raman (efeito SERS).

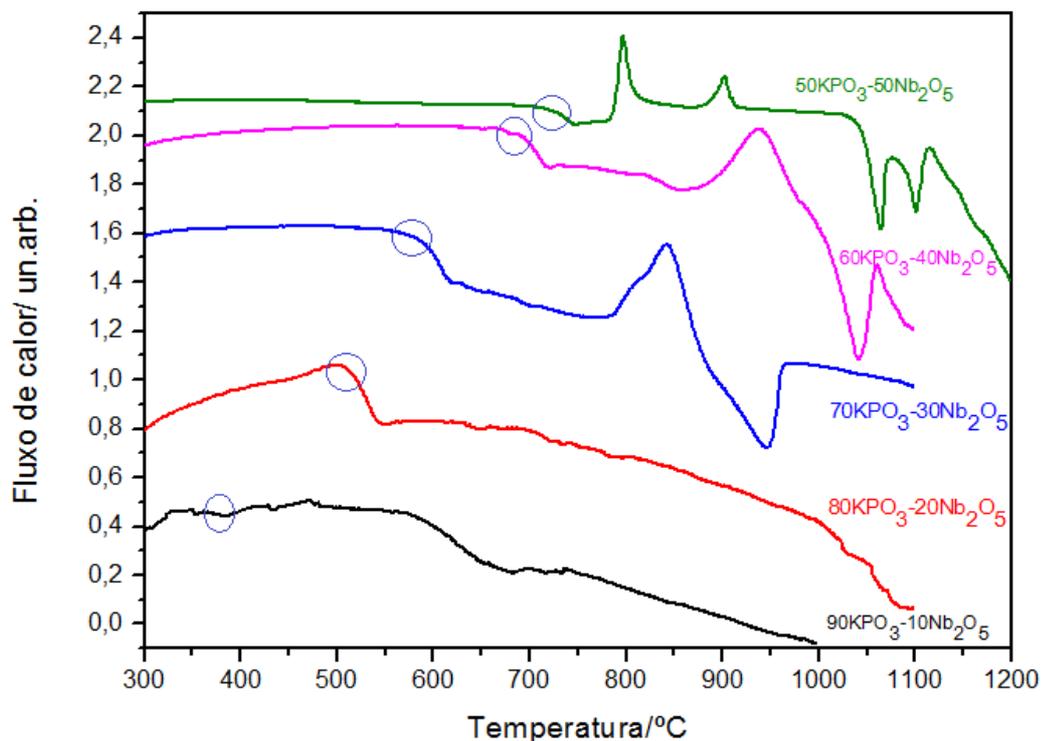


Figura 51- Curvas DSC do sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com uma concentração molar de Nb_2O_5 variando de 10% a 50%. As temperaturas de transição vítrea são destacadas.

Fonte: da autora.

Através da curva DSC da amostra $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi possível a determinação de suas temperaturas características, e conseqüentemente através destas temperaturas foram determinadas as condições de realização dos testes de precipitação de nanopartículas.

A temperatura de transição vítrea (T_g) para a composição vítrea $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ pode ser estimada por volta de 640°C , enquanto a temperatura de cristalização (T_x) se situa próxima dos 860°C . As temperaturas escolhidas para a realização dos tratamentos térmicos se encontram entre a T_g e a T_x , visto que abaixo da primeira não ocorrem alterações estruturais na amostra vítrea, e acima da

segunda a amostra tende a cristalizar.

Dessa forma, as primeiras tentativas de precipitação de nanopartículas ocorreram em temperaturas pouco maiores que a T_g , em uma temperatura de 690°C. A fim de comparação, teremos uma amostra chamada de branco, esta será a composição vítrea estudada inicialmente, ou seja, sem adição de nanopartículas (60KPO₃-40Nb₂O₅). Para um estudo inicial essa mesma composição foi dopada com 0,1% de prata, que foi adicionada na forma de AgNO₃ (59,9KPO₃-40Nb₂O₅-0,1AgNO₃) e ambas foram tratadas por 12 horas.

Todos tratamentos foram realizados no mesmo forno (JUNG, modelo J200), em cadinho de platina. Esse procedimento foi adotado para termos as mesmas condições para todas as amostras tratadas termicamente.

Como o aspecto visual de ambas as amostras não sofreu alterações, a temperatura foi alterada para 730°C. Devido ao fato da amostra dopada com 0,1% de prata não ter apresentado alterações visuais após o tratamento térmico, pode-se supor que a quantidade de 0,1% AgNO₃ foi insuficiente, e então foi produzida uma nova amostra contendo uma maior porcentagem de prata: 0,5%. Essa nova amostra apresentou a composição molar 59,5KPO₃-40Nb₂O₅-0,5AgNO₃.

Na temperatura de 730°C, além das amostras já citadas, também foi testada a composição contendo ouro, que foi adicionado na forma de Au₂O₃ (59,9KPO₃-40Nb₂O₅-0,1Au₂O₃). Após a realização do tratamento térmico, observou-se que a amostra contendo ouro passou a apresentar a coloração acinzentada. A amostra branca adquiriu um caráter fosco e a amostra contendo 0,5% de prata cristalizou.

Também foram realizados testes em temperaturas mais próximas da T_x . A amostra branca e a amostra dopada com 0,1% de prata foram tratadas a 760°C, por 12 horas, e ambas cristalizaram. Esse fenômeno foi atribuído a proximidade com a temperatura de cristalização, e como ocorreu tanto na amostra dopada quanto na não-dopada é possível supor que o mesmo não está relacionado à presença de nanopartículas, sendo inerente ao sistema. Para comprovar essa atribuição, os dois sistemas foram tratados a 790°C, e observou-se que as amostras cristalizaram após um período de apenas duas horas. Esse fato reforça a suposição de que essa cristalização das amostras não está relacionada a presença de nanopartículas.

Como a 730°C o sistema não dopado apresentou alterações e o sistema contendo 0,5% de prata cristalizou, a temperatura dos testes foi reduzida para 700°C. Nessa temperatura, após 12 horas de tratamento apenas a amostra dopada

com 0,1% de ouro apresentou alterações, se tornando acinzentada. Esse caráter acinzentado pode indicar um possível indício de cristalização.

Como as composições são muito viscosas, ao realizar o tratamento térmico notou-se que alterações no tempo de tratamento térmico causavam maiores alterações nas amostras vítreas do que alterações na temperatura, que pouco influenciam na viscosidade do mesmo.

As condições de realização e o aspecto visual dos testes de precipitação de nanopartículas foram reportados, respectivamente na Tabela 16 e na Figura 52.

Tabela 16- Condições de realização e aspecto visual dos testes de precipitação de nanopartículas metálicas.

Temperatura	60KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅	59,9KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ - 0,1AgNO ₃	59,5KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ - 0,5AgNO ₃	59,9KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅ - 0,1Au ₂ O ₃ xH ₂ O
690°C	12h- sem alterações	12h- sem alterações		
700°C	12h- sem alterações	12h- sem alterações	12h- sem alterações	12h- acinzentado
	24h- sem alterações	24h- sem alterações	24h- sem alterações	24h- acinzentado
	48h- sem alterações	48h- sem alterações	48h- sem alterações	48h- acinzentado
	96h- levemente turva	96h- levemente turva	96h- levemente turva	96h- acinzentado
730°C	24h- fosco		24h- cristaliza	24h- acinzentado
760°C	12h- cristaliza	12h- cristaliza		
790°C	2h- cristaliza	2h-cristaliza		

Fonte: da autora.

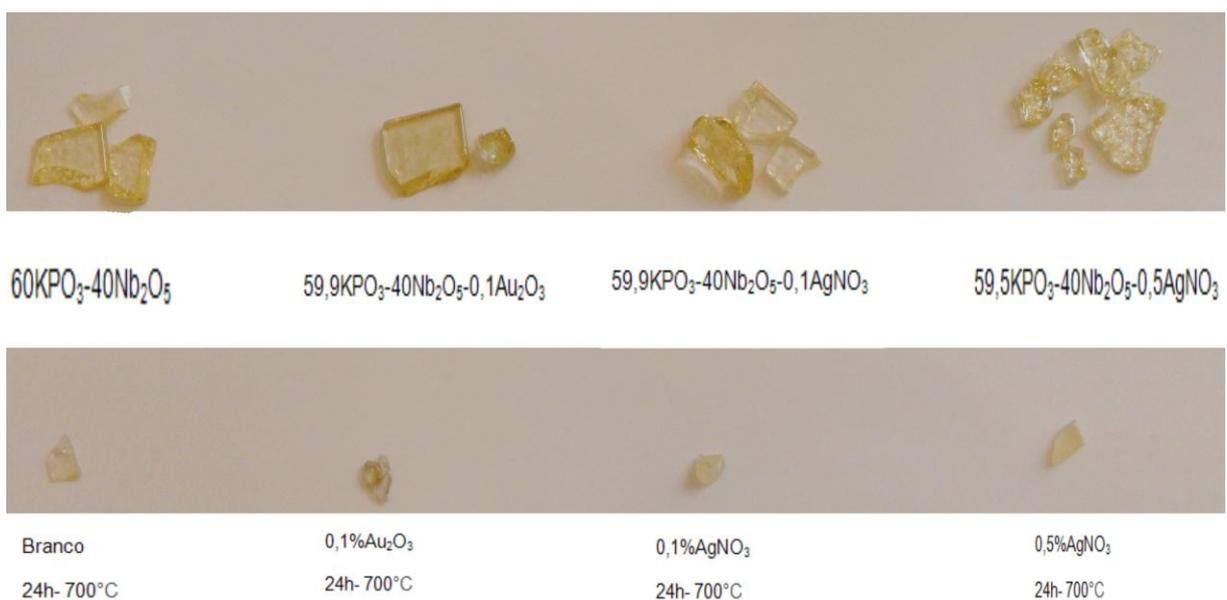


Figura 52- Aspecto visual das amostras de composição molar 60KPO₃-40Nb₂O₅ com a adição de 0,1%AgNO₃, 0,5%AgNO₃ e 0,1%Au₂O₃, antes e depois da realização de tratamento térmico.

Fonte: da autora.

Algumas das amostras dopadas com nanopartículas foram caracterizadas pela espectroscopia Raman, com o intuito de se observar possíveis alterações estruturais causadas pela introdução das nanopartículas metálicas.

Foram caracterizadas as amostras $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ (não-dopada), $59,9\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,1\text{AgNO}_3$ e $59,9\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,1\text{Au}_2\text{O}_3\text{xH}_2\text{O}$, sem nenhum tipo de tratamento térmico, e a amostra $59,9\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,1\text{Au}_2\text{O}_3\text{xH}_2\text{O}$ submetida à tratamento térmico por 48 horas, em uma temperatura de 700°C .

Como pode ser observado na Figura 53, a introdução de nanopartículas de ouro e prata não ocasiona alterações significativas na estrutura desses vidros.

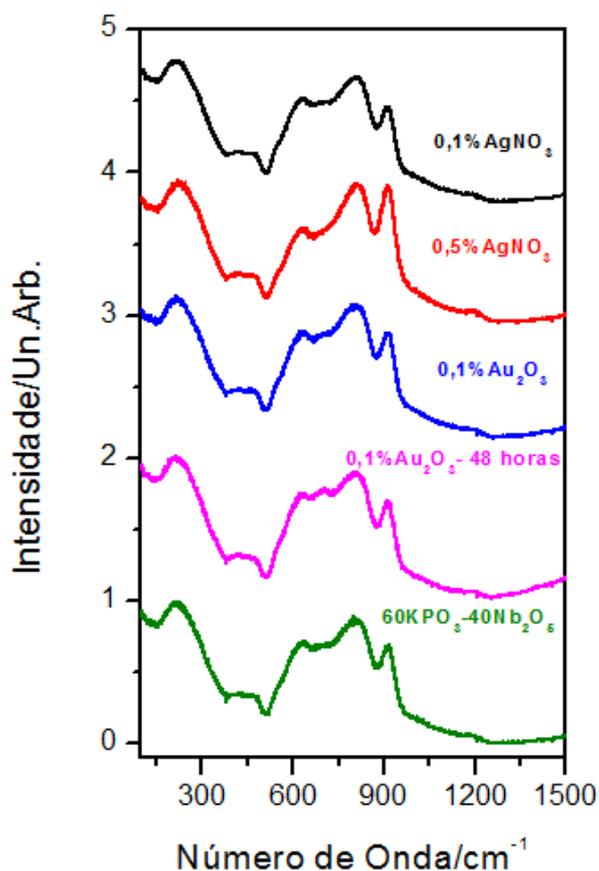


Figura 53- Espectros Raman das amostras de composição molar $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$, dopadas e não dopadas com sais de metais nobres.

Fonte: da autora.

Como as amostras dopadas com ouro e prata não apresentaram mudanças significativas em sua coloração após tratamento térmico, deixando de indicar uma possível precipitação, e a espectroscopia Raman não identificou grandes alterações em sua estrutura após a incorporação desses metais nobres, foram realizados novos

testes.

Escolheu-se o Sb_2O_3 como agente oxidante, pois a utilização do mesmo já havia sido reportada com sucesso em um sistema semelhante, o $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ [14], também constituído por um formador fosfato e um metal de transição.

As amostras foram produzidas sob as mesmas condições das demais amostras desse sistema: em uma temperatura de 1150°C e com um tempo de fusão de 30 minutos. A cada uma das amostras foi acrescentado 4% mol do agente oxidante Sb_2O_3 .

Foram produzidas três amostras, uma sem a adição de metais nobres e as outras duas contendo, respectivamente, 0,1% de AgNO_3 , 0,1% de Au_2O_3 .

Essas amostras apresentam um maior brilho e maior transparência que as amostras sem a adição de Sb_2O_3 . Essa mudança pode ser explicada pela ação oxidante do Sb_2O_3 , que reage com o oxigênio atmosférico oxidando para Sb_2O_5 , comportamento semelhante ao observado ao adicionar Sb_2O_3 nas amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$, obtendo uma maior transparência.

As amostras, com e sem a adição de Sb_2O_3 , podem ser observadas na Figura 54.

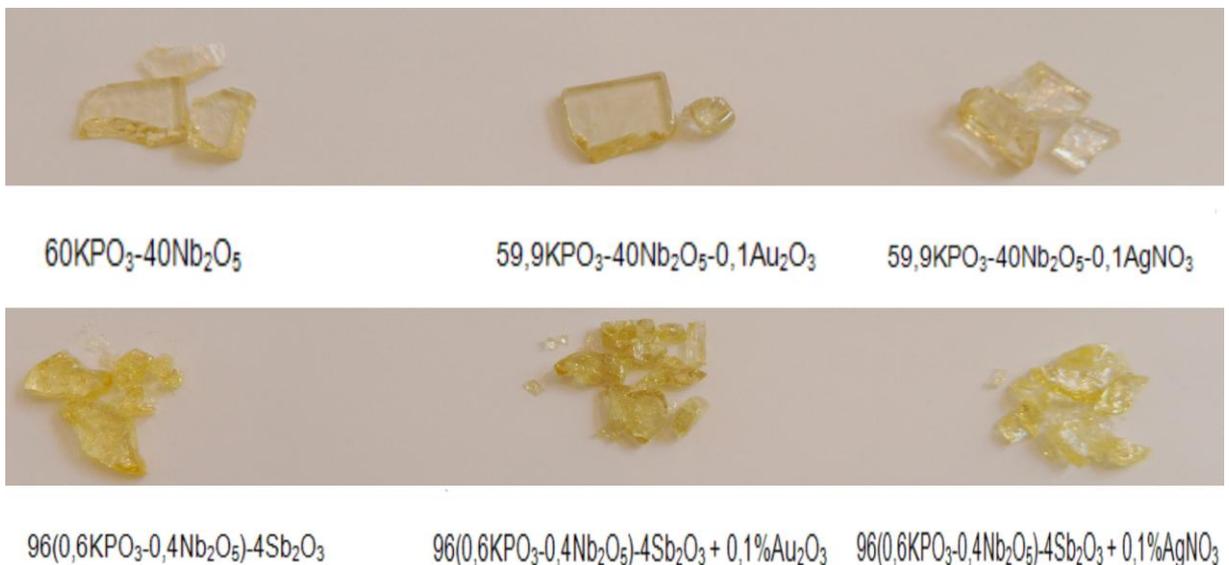


Figura 54- Aspecto visual das amostras vítreas de composição molar $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com ouro e prata, com e sem a adição de 4% de Sb_2O_3 .

Fonte: da autora.

As amostras foram submetidas à tratamento térmico por 15 minutos e por três horas, ambos em uma temperatura de 700°C .

Após 15 minutos de tratamento já é possível observar uma mudança na

coloração da amostra contendo 0,1% de Au_2O_3 , que passa da cor amarela para verde. Essa mudança de cor pode ser interpretada como um indício da precipitação de nanopartículas.

A agregação de nanopartículas pode ser visualizada através da mudança de cor do material. Esse fenômeno ocorre porque quando há formação de plasmon em uma partícula, a oscilação dos elétrons tende a se deslocar além do ponto inicial, decaindo exponencialmente com a distância da superfície. Essa oscilação é denominada campo elétrico evanescente [43].

Caso as partículas estejam suficientemente próximas, os campos elétricos evanescentes das partículas podem interagir entre si, gerando ressonância em energia menores (comprimentos de onda maiores) levando, portanto, à mudança de cores e aparecimento de novas bandas de absorção nos espectros eletrônicos [43].

Após o mesmo período, a amostra sem dopantes (branca) e a amostra contendo 0,1% de AgNO_3 não apresentam variações em sua coloração.

A partir da segunda hora de tratamento, a amostra 0,1% de AgNO_3 começa a adquirir caráter acinzentado. A amostra contendo 0,1% de Au_2O_3 continua apresentando coloração esverdeada, e o verde vai se tornando mais intenso com o decorrer do tempo de tratamento. A amostra branca permanece sem alterações de cor.

Ao fim de três horas de tratamento, a amostra contendo ouro apresenta a coloração esverdeada, porém com indícios de cristalização, a amostra contendo prata apresenta a coloração acinzentada e exibe um aspecto cristalino, indicando a ocorrência de cristalização. Sugere-se a realização de tratamentos térmicos em diferentes condições de tempo e/ou temperatura, com o propósito de que ocorra a precipitação de nanopartículas sem que ocorra a cristalização.

A amostra branca, sem a adição de dopantes, não apresentou variações em sua coloração após a realização do tratamento térmico. Esse fato indica que as mudanças observadas nas amostras dopadas não são inerentes ao sistema $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$ e reforça sua relação com a presença das nanopartículas metálicas.

O aspecto visual das amostras, antes e depois do tratamento térmico, pode ser observado na Figura 55.



Figura 55- Aspecto visual das amostras de composição molar 96(0,6KPO₃-0,4Nb₂O₅)-4Sb₂O₃ com a adição de 0,1%AgNO₃ e 0,1%Au₂O₃, antes e após a realização de tratamento térmico.

Fonte: da autora.

Foi realizada a análise térmica das amostras tratadas e não tratadas, a fim de determinar a influência das nanopartículas metálicas nas temperaturas características dos vidros. As curvas obtidas no DSC podem ser observadas na Figura 59, a partir delas foi possível determinar as temperaturas características das amostras e sua estabilidade térmica, reportada na Tabela 17.

Para a amostra sem adição de dopantes, chamada branca, e não tratada termicamente, observou-se na curva DSC que o primeiro pico de cristalização acontece a 648°C.

A temperatura de transição vítrea se mostrou praticamente constante para todas as amostras, porém pode-se notar grandes variações na temperatura de cristalização. Essas podem ser relacionadas à introdução de sais de metais nobres e a realização de testes de precipitação de nanopartículas metálicas.

Tanto a amostra não dopada quanto a amostra dopada com 0,1% de Au₂O₃ apresentaram uma redução na estabilidade térmica frente à cristalização quando submetidas a um tratamento térmico de 15 minutos. Após a realização desse tratamento, o primeiro pico de cristalização dessas amostras surgiu em temperaturas menores, quando comparadas às amostras de mesma composição porém não submetidas à tratamento térmico.

Todas as amostras dopadas apresentaram temperaturas de cristalização, relativas ao primeiro pico de cristalização, em temperaturas abaixo da primeira T_x das amostras dopadas. Enquanto a T_x da amostra não dopada e não tratada surge em 785°C, a T_x das amostras dopadas com 0,1%Au e 0,1%Ag, também não tratadas, ocorreu em 750°C. A estabilidade térmica apresenta uma redução de 32°C, demonstrando que a introdução de sais de metais nobres favorece o processo de cristalização desses vidros.

Tabela 17- Temperaturas características e estabilidade térmica das amostras dopadas e não dopadas

Amostra	Condições de realização de tratamento térmico	T_g (°C)	T_x (°C)	Estabilidade térmica (°C)
Não dopada	Não realizado	648	785	137
Não dopada	15 minutos, 700°C	645	760	115
0,1%Au ₂ O ₃	Não realizado	645	750	105
0,1%Au ₂ O ₃	15 minutos, 700°C	644	735	91
0,1%AgNO ₃	Não realizado	645	750	105

Fonte: da autora

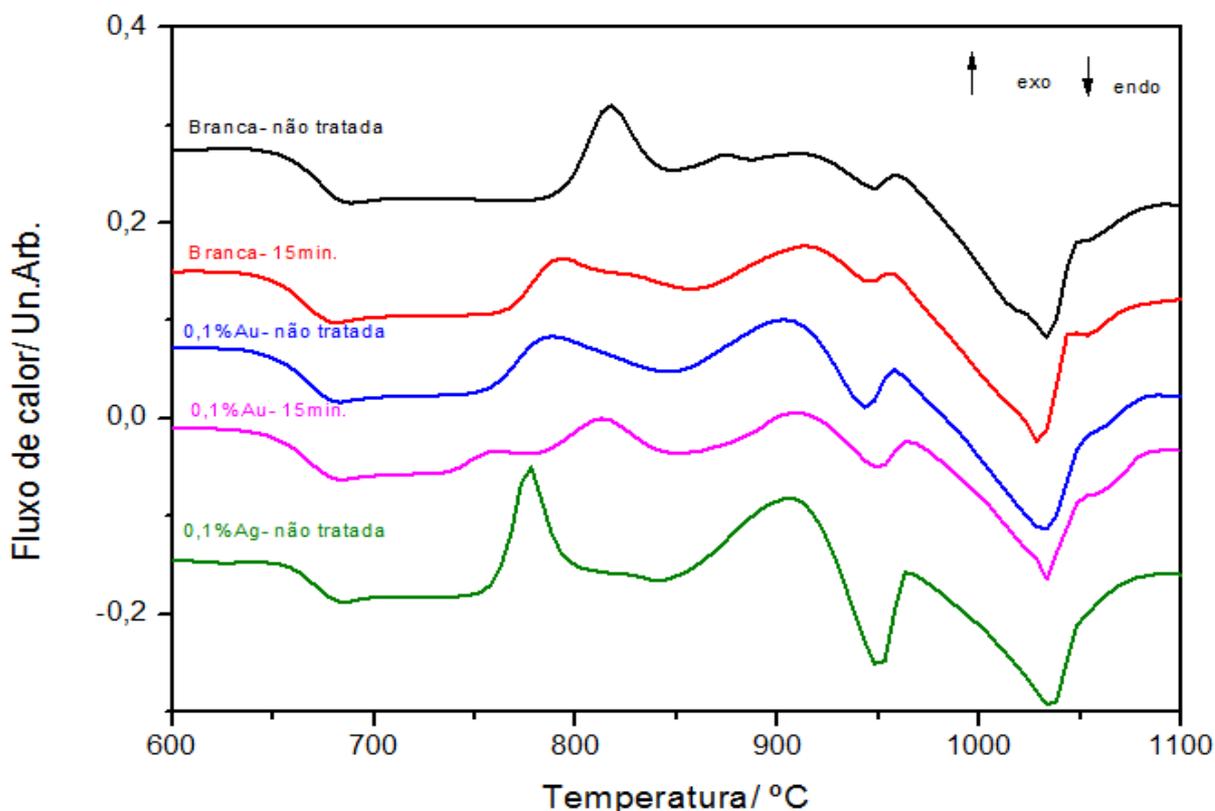


Figura 59- Curvas DSC das amostras de composição molar 96(0,6KPO₃-0,4Nb₂O₅)-4Sb₂O₃, dopadas e não dopadas com sais de metais nobres.

Fonte: da autora.

Posteriormente, serão realizados novos testes de precipitação de nanopartículas metálicas, em temperaturas mais baixas, a fim de evitar a cristalização.

8 CONCLUSÕES

Foram obtidas amostras vítreas nos sistemas $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$, $\text{NaPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Em todos os sistemas foi possível a obtenção de amostras vítreas de boa qualidade óptica e estáveis quimicamente.

A pesquisa foi focada nos sistemas contendo KPO_3 , pois os sistemas $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$ e $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram domínios vítreos mais extensos e além do mais não há relatos de estudos sobre ambos na literatura.

Nos dois sistemas foi possível a obtenção de amostras vítreas com boa estabilidade térmica frente à cristalização. O parâmetro de estabilidade térmica foi determinado através das temperaturas características obtidas pela realização da análise térmica.

Também em ambos os sistemas, a caracterização por FT-IR, assim como a espectroscopia Raman, permitiram a identificação de bandas, elucidando a estrutura das amostras.

Para o sistema $\text{KPO}_3\text{-WO}_3$, quando as amostras foram caracterizadas por difração de raios x, pode-se observar que estas apresentaram caráter amorfo quando possuíam um teor máximo de 60% em mol de WO_3 . Picos no difratograma de raios x da composição $30\text{KPO}_3\text{-}70\text{WO}_3$, que apresenta o aspecto visual vítreo e curva DSC com a presença de uma T_g , indicaram a formação de uma vitrocerâmica nessa composição.

Foi observado que nesse sistema a concentração molar de WO_3 e a temperatura de transição vítrea das amostras se relacionam linearmente enquanto as amostras são vítreas, ou seja, até 60% mol de WO_3 . Conforme há aumento na porcentagem molar de WO_3 , aumenta-se a T_g . Para a amostra que contém 70% de WO_3 , que é uma vitrocerâmica, a relação deixa de existir.

Com o propósito de se obter vidros mais claros, foram acrescentados agentes oxidantes aos sistemas vítreos $70\text{KPO}_3\text{-}30\text{WO}_3$ e $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{WO}_3$. Também foram realizados testes nos sistemas sem agentes oxidantes, a diferença neste caso foi que estes vidros não foram submetidos ao choque térmico depois da fusão. Os melhores resultados foram encontrados no sistema $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{WO}_3$, contendo $0,5\%\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}2\%\text{NaNO}_3$ e $1\%\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}4\%\text{NaNO}_3$. Esses vidros foram caracterizados pela espectroscopia de absorção no Ultravioleta-visível-infravermelho próximo, que

demonstrou a maior transparência desses vidros quando comparados com o sistema sem a adição de agentes oxidantes.

Para o sistema $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi incorporado um teor máximo de 50% mol de Nb_2O_5 .

Foram realizados vários tratamentos térmicos nas amostras vítreas do sistema $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{WO}_3$ com variações de tempo e a temperatura. Estes tratamentos térmicos possibilitaram a cristalização das amostras onde se comprovou a obtenção das fases cristalinas do óxido de nióbio (Nb_2O_5) em sua forma hexagonal e ao fosfato de potássio-nióbio ($\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$) através dos difratogramas de raios x. Esse resultado demonstrou a possibilidade de se obter vitrocerâmicas que contenham uma fase do metal de transição em sua forma cristalina. A obtenção dessa fase, contendo o metal de transição, é responsável por conferir propriedades interessantes a vitrocerâmica.

Nesse mesmo sistema foram produzidas amostras vítreas dopadas com ouro e prata, com o objetivo de realizar a precipitação de nanopartículas metálicas. A composição molar estudada foi $60\text{KPO}_3\text{-}40\text{Nb}_2\text{O}_5$, e as amostras vítreas foram submetidas a tratamentos térmicos com tempos variados. Essas amostras não apresentaram mudanças significativas em sua coloração. Foram caracterizadas pela espectroscopia Raman, onde notou-se que a introdução de sais de metais nobres não ocasionou mudanças estruturais significativas nos vidros.

Posteriormente, foram produzidas novas amostras de mesma composição molar, porém, acrescidas de 4% de Sb_2O_3 . Após o tratamento térmico, foi possível notar mudanças significativas na coloração dessas amostras, especialmente na amostra dopada com 0,1% de Au_2O_3 .

Pode-se esperar que os vidros dopados com metais nobres se apresentem um significativo aumento do espalhamento Raman, o que nos leva a crer que estes vidros apresentem o efeito SERS, podendo portanto apresentar potencial para serem utilizados como sensores.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de Microscopia eletrônica de transmissão, possibilitando a visualização de nanopartículas precipitadas.
- Caracterização das amostras dopadas com nanopartículas metálicas, por UV-VIS e análise térmica.
- Medidas de fotoluminescência das amostras dopadas com Eu_2O_3 .

REFERÊNCIAS

- [1] POIRIER, G. et al. New tungstate fluorophosphates glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n.4, p.293, 2005.
- [2] ARAUJO, C.C. et al. Structural studies of $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, n.32, p.3277, 2006.
- [3] FALCÃO, E.L. et al. Non linear optical properties of tungstate fluorophosphates glasses. **Journal of Applied Physics**, v.96, n.5, p.2525, 2004.
- [4] POIRIER, G. et al. Bulk photochromism in a tungstate fluorophosphates glass: a new optical memory material?. **Journal of Chemical Physics**, v.125, p.161101, 2006.
- [5] HARTOG, A. H. A distributed temperature sensor based on liquid-core optical fibers. **J. Lightwave Tech**, v. 3, p.498-509, 1983.
- [6] Horiguchi, T. et al. Tensile strain dependence of Brillouin frequency shift in silica optical fiber. **IEEE Photonics Tech. Lett**, v. 1, n. 5, p. 107-108, 1989.
- [7] GOGAN, M. et al. Assurbanipal texts in the collection of the Oriental Institute, University of Chicago. **Journal of Cuneiform Studies**, Spring. v.40, n.1, p.84-96, 1988.
- [8] ZANOTTO, E.D. Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 A.C. a 2000 D.C. **Engenharia de Materiais**, v.1, 1989.
- [9] ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**. v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- [10] ALVES, L.O et al. Vidros. **Cadernos temáticos- Química na nova escola**, 2001.
- [11] GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, Issues 1–2, Pages 158–164, 1996.

[12] CALLISTER JR, W.D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

[13] ZERLIM, A. **Estudo da dissolução de Vidros Niobofosfato em água e em solução simuladora de fluido fisiológico**. 2008. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

[14] LINO, J.V. **Preparação de vidros de Fosfato e Tungstênio contendo nanopartículas de metais nobres (Au e Pt)**. 2013. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.

[15] LINK, S. et al. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. **Annual Reviews Physical Chemistry**, v. 54, p. 331-366, 2003.

[16] SOUZA, A.E. Fosfato. **Balanço Mineral Brasileiro de 2001**. Departamento Nacional de Produção Mineral, p.1-2, 2011.

[17] TAMBELLI, C.E.C. **Estudo por técnicas de ressonância magnética nuclear das propriedades físicas de novos eletrólitos poliméricos e vidros fosfatos**. 2003. 170f. Tese (Doutorado em Física Aplicada), São Carlos, 2003.

[18] ALMEIDA, F.J.M. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio do aquecimento em fornos de microondas**. 2006. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear- Materiais)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

[19] MING, C. et al. Color variety of up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass ceramics. **Current Applied Physics**, v.13, p.351-354, 2013.

[20] ARAUJO, C.C. et al. Structural studies of NaPO₃-WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v.16, p. 3277-3284, 2006.

[21] MONTANARI, B. et al. Structural study of thin films prepared from tungstate glass matrix by Raman and X-ray absorption spectroscopy. **Applied Surface Science**, v.254, p. 5552-5556, 2008.

[22] DOS SANTOS, F. E. P. et al. Nonresonant third-order nonlinear properties of

NaPO₃-WO₃-Bi₂O₃ glasses in the near infrared. **Journal of Applied Physics**, v.106, p. 507-507-5, 2009.

[23] CHENU, S. et al. Characterization of NaPO₃-SnO-WO₃ glasses prepared by microwave heating. **Journal of Materials Science**, v.45, p. 6505-6510, 2010.

[24] BARBOSA, A.J. et al. Er³⁺ doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, 2008.

[25] PEREIRA, C. **Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO₂ e Pb(PO₃)₂**. 2012. 127f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)- Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2012.

[26] CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003, 187f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)- Unesp, Araraquara, 2003.

[27] CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 8^aed, 2012.

[28] MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011, 226f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Unesp, Araraquara, 2011.

[29] American Society for Metals. **ASM Handbook volume 10: Materials Characterization**. United States of America: ASM International, 8^aed, 2008.

[30] ALCANTARA JR, P. Espectroscopia Molecular. **Material didático do curso de Física Moderna**, Universidade Federal do Pará, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Física, Belém, 2002.

[31] **Interferômetro de Michelson**. Laboratório avançado de física, Instituto de física de São Carlos. Disponível em: <<http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/InterMichel-1.htm>>. Acesso em: 5 out. 2013.

[32] CORREIA, R.R.B. et al. Dye-induced spectral narrowing of stimulated scattering in CS₂. **Chemical Physics Letters**, v. 313, p.553-558, 1999.

[33] BRAZ, C.E. **Preparação e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicas Fluorofosfatos no Sistema Ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$** . 2014. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

[34] KASHIF, I. et al. XRD and FTIR studies the effect of heat treatment and doping the transition metal oxide on LiNbO_3 and LiNb_3O_8 nano-crystallite phases in lithium borate glass system. **SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.113, p.15-21, 2013.

[35] CHENU, S. et al. Microwave synthesis and properties of $\text{NaPO}_3\text{-SnO-Nb}_2\text{O}_5$ glasses. **Journal Of Materials Science**, v. 358, p.1795–1805 , 2012.

[36] KOUDELKA, L. et al. Structures and properties of potassium niobato-borophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.129–133, 2008.

[37] WETHERHALL, K.M. et al. The atomic structure of niobium and tantalum containing borophosphate glasses. **Journal of physics: condensed matter**, v.21, 2009.

[38] SINGH, G.P. et al. Role of WO_3 in structural and optical properties of $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses. **Physica B**, v.406, p.4652–4656, 2011.

[39] SHEKIYA, T. et al. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 176, n.105, 1994.

[40] POIRIER, G. et al. Photochromic properties of tungstate-based glasses. **Solid State Ionics**, v. 178, p.871–875,

[41] POIRIER, G. et al. Crystallization of monoclinic WO_3 in tungstate fluorophosphate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.355, p. 441-446, 2009.

[42] GUO,H. et al. Ultraviolet light induced white light emission in Ag and Eu^{3+} co-doped oxyfluoride glasses. **Optics Express**, v.18, 2010.

[43] **Ressonância plasmônica e a coloração das nanopartículas**. Portal nano. Disponível em: <<http://www.olharnano.com/artigos/4001/21001/Ressonancia-plasmonica-e-as-cores-das-nanoparticulas>>. Acesso em: 26 fev. 2014.